



**UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CFM - CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
QMC - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CONFECÇÃO DE FIBRAS DE MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA
(SPME) E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE PRODUTOS DA
DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLI(PROPILENO)**

Janaína Heberle Bortoluzzi

Florianópolis-SC
2003



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - CFM
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ABSORÇÃO ATÔMICA E CROMATOGRAFIA**

**CONFECÇÃO DE FIBRAS DE MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA
(SPME) E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE PRODUTOS DA
DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLI(PROPILENO)**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina,
para a obtenção do grau de Mestre em Química.

ALUNA: JANAÍNA HEBERLE BORTOLUZZI
ORIENTADOR: Prof. Dr. EDUARDO CARASEK DA ROCHA
Florianópolis, 2003.

CONFECÇÃO DE FIBRAS DE MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME) E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE PRODUTOS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLI(PROPILENO)

Apresentada por

JANAÍNA HEBERLE BORTOLUZZI

Dissertação julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da Banca Examinadora, composta pelos Professores:

Orientador: Prof. Dr Eduardo Carasek da Rocha

Prof. Dr. Valdir Soldi

Prof. Dr^a. Iolanda da Cruz Vieira

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
(Coordenador da Pós-Graduação em Química)

Florianópolis, 24 de julho de 2003.

AGRADECIMENTOS

À minha família pela compreensão e carinho a mim dedicado.

Ao professor Carasek que me orientou neste trabalho.

Ao professor Soldi que me ajudou neste trabalho.

Ao Marcelo pelo carinho.

Aos professores da banca examinadora Madureira, Iolanda e Soldi.

Ao Cristian que me forneceu as fibras para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório Aline, Anelise, Cristina, Dilma, Edson, Eliane, Érica, Heloisa, Michele, Péricles, Rosilene e Vanira.

Ao grupo de estudo em materiais polímeros (POLIMAT), em especial Gilmene, Pinheiro e Marly que me deram muitas idéias.

As minhas amigas que me ajudaram a descontraír nos momentos difíceis Deisi, Lisi, Lola, Márcia, Nádia, Kika e Raquel.

Aos meus colegas de faculdade Rusi, Andreia, Lilian, Bianca, Leonardo, Fábio, Rodrigo, Cristiano e Ana Karina.

A todos os professores do departamento de Química que foram muito importantes na minha formação.

À secretaria da Pós-Graduação, Jadir e Graça.

À CAPES.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| Índice de Figuras..... | i |
| Índice de Tabelas..... | iii |
| Siglas e Abreviações..... | iv |
| Resumo..... | v |
| Abstract..... | vi |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. A micro-extração em fase sólida..... | 5 |
| 1.1.1. Condições que afetam a eficiência da SPME..... | 8 |
| 1.1.2. Futuras aplicações analíticas com SPME..... | 11 |
| 1.1.3. Algumas limitações em SPME..... | 11 |
| 1.2. Caracterização dos produtos de degradação térmica de polímeros..... | 11 |
| 2. OBJETIVOS..... | 13 |
| 2.1. Objetivos gerais..... | 13 |
| 2.2. Objetivos específicos..... | 13 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL..... | 14 |
| 3.1. Reagentes..... | 14 |
| 3.2. Materiais..... | 16 |
| 3.2.1. Preparo da fibra de vidro modificado recoberta com poli(butilacrilato)..... | 16 |
| 3.2.2. Procedimentos de SPME..... | 17 |
| 3.2.3. Agitação magnética..... | 17 |
| 3.2.4. Cromatografia Gasosa (CG)..... | 18 |
| 3.2.5. Forno..... | 19 |
| 3.2.6. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)..... | 19 |
| 3.2.7. Espectrometria de Massa (GC-MS)..... | 20 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 22 |
| 4.1. Confeção e caracterização de fibras de recobertas com poli(acrilato)..... | 22 |
| 4.2. Estudo da degradação térmica do poli(propileno) (PP)..... | 25 |
| 4.2.1. Análise dos produtos da degradação térmica do PP por infravermelho(IV)..... | 25 |

| | |
|---|----|
| 4.2.2. Análise dos produtos da degradação térmica do PP pré-concentrados em fibras de polidimetilsiloxano (PDMS) e Carboxen..... | 27 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 35 |
| 6. PERSPECTIVAS DO TRABALHO..... | 36 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 38 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Representação das estruturas dos monômeros dos polímeros: A) poli(etileno) e B) poli(propileno)..... | 4 |
| Figura 2 - Curva termogravimétrica típica do poli(propileno) medidas a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio..... | 4 |
| Figura 3 - Dispositivo de SPME baseado numa seringa Hamilton série 7000..... | 6 |
| Figura 4 - Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco..... | 6 |
| Figura 5 – Representação do processo de sorção dos analitos..... | 7 |
| Figura 6 – Representação do processo de dessorção térmica dos analitos no injetor do cromatógrafo aquecido..... | 7 |
| Figura 7 – Representação das estruturas dos monômeros do: A) poli(butilacrilato) e B) poli(acrilato)..... | 14 |
| Figura 8 – Representação das estruturas dos ésteres de ftalato: A) di-metil ftalato, B) di-etil ftalato, C) di-n-butil ftalato, D) butil benzil ftalato, E) bis-2-etil hexil ftalato e F) di-n-octil ftalato..... | 15 |
| Figura 9 – Desenho esquemático da limpeza do tubo hipodérmico em um banho de ultra-som..... | 16 |
| Figura 10 – Ilustração do processo de pré-concentração por agitação magnética na técnica de micro-extração em fase sólida (SPME)..... | 18 |
| Figura 11 – Desenho esquemático do forno tubular acoplado ao infravermelho..... | 20 |
| Figura 12 – Desenho esquemático do sistema de SPME acoplado ao forno tubular..... | 21 |

- Figura 13** – Cromatograma obtido com a fibra de poli(butilacrilato) obtida no laboratório para uma mistura de ésteres de ftalato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$). DnBF – di-n-butil ftalato, BBF – butil benzil ftalato, B₂EHF – bis-2-etil hexil ftalato e DnOF – di-n-octil ftalato.....22
- Figura 14** - Cromatogramas das fibras de poli(acrilato) (—) obtida no laboratório e (---) comercial, para uma mistura de ésteres de ftalato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$). DnBF – di-n-butil ftalato, BBF – butil benzil ftalato, B₂EHF – bis-2-etil hexil ftalato e DnOF – di-n-octil ftalato.....24
- Figura 15** – Espetro de infravermelho na região de $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ dos produtos da degradação térmica do poli(propileno) a diferentes temperaturas.....26
- Figura 16** – Espetro de infravermelho na região de $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ dos produtos da degradação térmica do poli(propileno) a diferentes temperaturas.....27
- Figura 17** – Um dos espectros de massas dos produtos da degradação térmica do poli(propileno).....34

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Principais etapas das técnicas de preparação de amostras: extração líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE) e micro-extração em fase sólida (SPME)..... | 2 |
| Tabela 2: Fibras comerciais utilizadas para SPME..... | 8 |
| Tabela 3: Novas fibras utilizadas para SPME..... | 9 |
| Tabela 4: Valores das áreas obtidas da extração de uma mistura de ésteres de ftalato para a fibra desenvolvida em nosso laboratório..... | 23 |
| Tabela 5: Produtos da degradação térmica do PP extraídos através do sistema SPME-CG-MS com as fibras de PDMS e Carboxen..... | 28 |

SIGLAS E ABREVIACÕES

SPME – micro-extração em fase sólida

LLE – extração líquido-líquido

SPE – extração em fase sólida

ID – diâmetro interno

OD – diâmetro externo

DOM – matéria orgânica dissolvida

PDMS – poli(dimetilsiloxano)

PA – poli(acrilato)

GC – cromatografia gasosa

HS – headspace

BTEX – benzeno, tolueno, etil benzeno e xileno

HPA – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

COV – compostos orgânicos voláteis

PDMS-DVB – poli(dimetilsiloxano) - divinilbenzeno

Carboxen-DVB – Carboxen - divinilbenzeno

CW-DVB – carbowax - divinilbenzeno

RS – desvio padrão

RSD – desvio padrão relativo

ppm – partes por milhão

FID – detector por ionização em chama

PP – poli(propileno)

PE – poli(etileno)

FTIR – espectrometria de infravermelho por transformada Fourier

GC-MS – cromatografia gasosa acoplada com detector espectrômetro de massa

SPME-GC-MS – micro-extração em fase sólida acoplada a cromatografia gasosa
com detector espectrômetro de massa

MEV - microscopia eletrônica de varredura

DSC- calorimetria de varredura diferencial

TGA- análise termogravimétrica

RESUMO

Uma alternativa promissora para metodologias de preparo de amostras é a micro-extração em fase sólida (SPME), a qual é uma opção relativamente recente e que vem sendo utilizada quando há necessidade de criar um elo entre a matriz da amostra e o instrumental analítico. A SPME apresenta-se como uma técnica de preparo de amostras que dispensa o uso de solventes orgânicos e apresenta poucas etapas em seu procedimento. Para aplicar a técnica de SPME em uma área de pesquisa diferenciada, escolhemos a degradação de polímeros. Materiais plásticos são utilizados em vários setores como na indústria automobilística. Um dos polímeros comumente usado nesta indústria é o poli(propileno) (PP), devido ao seu baixo preço e sua versatilidade, o que torna o conhecimento de suas propriedades térmicas de interesse atual. Os objetivos do trabalho são confeccionar fibras de vidro modificado recobertas com poli(butilacrilato) e o estudo dos produtos de degradação térmica do PP através de um sistema SPME-GC-MS. Para a realização da primeira parte deste trabalho, mergulhamos uma fibra de vidro modificada numa solução de poli(butilacrilato), condicionamos esta fibra a 300°C por 2 horas e testamos a sua eficiência através de extrações de uma mistura de ésteres de ftalato. Realizou-se sete extrações consecutivas desta mistura e concluiu-se que a fibra desenvolvida no laboratório apresenta repetibilidade nas extrações. Logo após concluiu-se através de extrações com cinco diferentes fibras, que a fibra apresentou-se reprodutível. Na segunda parte deste trabalho degradou-se o PP num forno tubular a uma temperatura de 470°C e na saída deste forno acoplou-se uma célula para acomodar a fibra de SPME (polidimetilsiloxano e carboxen) para a concentração dos produtos da degradação deste polímero carregados por um gás de arraste. A fibra ficou exposta por 30 min e então foi levada para o injetor aquecido do cromatógrafo a gás acoplado ao detector de massas. Cerca de 55 compostos foram sugeridos para ambas as fibras, comprovando que os produtos da degradação do PP são formados por alcanos, alcenos e dienos. Conclui-se que o sistema de SPME-GC-MS é eficaz e promissor para estudos de degradação térmica de polímeros.

ABSTRACT

A promising alternative for methodologies of sample preparation is the solid phase microextraction (SPME), which is a relatively recent technique and that it has been used when there is need to create a link between the sample matrix and the analytical instrument. SPME comes as a technique of samples preparation that spares the use of organic solvents and it presents few stages in its procedure. Materials plastics are used in several sections as in the automobile industry. One of the polymeric ones commonly used in this industry is the poly(propylene) (PP), due to its low price and its versatility, what turns the knowledge of their thermal properties of current interest. The objectives of our work are to make modified fiber glasses covered with poly(butylacrylate) and the study of the products of the thermal degradation of PP through a system SPME-GC-MS. For the accomplishment of the first part of this work, we dipped a modified fiber glass in a solution of poly(butylacrylate), we conditioned this fiber for 300°C for 2 hours and we tested its efficiency through extractions of a mixture of phthalate esters. It took place seven consecutive extractions of this mixture and it was ended that the fiber developed at our laboratory presents repetibility in the extractions, soon after it was concluded through extractions with five different fibers, that our fiber came reproducibility. On the second part it leaves of this work PP was degraded in a tubular oven to a temperature of 470°C and in the exit of this oven it joined a cell to accommodate the fiber of SPME (polydimethylsiloxane and Carboxen) for the concentration of the degradation products of this polymeric one loaded for a carrier gas. The fiber was exposed for 30 min and then it was taken for the hot injector of the gas chromatograph coupled to the masses spectrometry detector. About 55 compounds were identified for both fibers, proving that the products of the degradation of PP are formed by alkanes, alkenes and dyenes. It is ended that the system of SPME-GC-MS is effective and promising for studies of thermal degradation of polymeric.

1. INTRODUÇÃO

A qualidade das etapas envolvidas num procedimento analítico determina a viabilidade para a aplicação da metodologia desenvolvida. Entre as várias etapas envolvidas numa metodologia analítica temos a amostragem, quantificação, avaliação estatística e tomada de decisão. Na etapa de amostragem, seleciona-se uma fração presumivelmente representativa da amostra primária. Nesta fração deve-se identificar e quantificar as espécies de interesse, que são os componentes químicos que, a princípio, a definem. É comum não se analisar quimicamente matrizes na forma bruta, pois elas costumam ter e gerar interferências que são incompatíveis com os equipamentos analíticos.

Uma alternativa viável para contornar tais problemas é o emprego de procedimentos de preparo da amostra, com os quais procura-se isolar e, concomitantemente, concentrar as espécies de interesse a níveis adequados e obter um nível de limpeza da amostra que não comprometa a sua análise química. Desta forma, o preparo também inclui a sua adequação com a técnica analítica que fornecerá os dados químicos.

Diversas técnicas já foram desenvolvidas para o preparo de amostra. Entre elas, extração líquido-líquido e extração em fase sólida são as mais utilizadas em procedimentos de análises químicas. Entretanto, estas técnicas apresentam o inconveniente da utilização de solventes orgânicos (normalmente inflamáveis e tóxicos) e excessiva manipulação da amostra, levando a riscos de contaminações e perdas de analitos.[1]

Uma alternativa promissora para metodologias de preparo de amostras é a micro-extração em fase sólida (SPME), a qual é uma opção relativamente recente [2-3], e que vem sendo utilizada quando há necessidade de criar um elo entre a matriz da amostra e o instrumental analítico. A SPME apresenta-se como uma técnica de preparo de amostras que dispensa o uso de solventes orgânicos e apresenta poucas etapas em seu procedimento. A tabela 1 apresenta, resumidamente, as principais etapas para a realização de extrações via extração

líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE) e micro-extração em fase sólida (SPME).

Tabela 1: Principais etapas das técnicas de preparação de amostras: extração líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE) e micro-extração em fase sólida (SPME).

| Técnicas | Etapas |
|----------|---|
| LLE | Adição de solvente orgânico na amostra; Agitação no funil de separação; Separação das fases aquosa e orgânica; Remoção da fase orgânica; Evaporação/concentração da fase orgânica; Injeção no instrumento analítico. |
| SPE | Condicionamento dos cartuchos ou membranas; Eluição da amostra; Eluição do solvente para remover interferentes e analitos dessorvidos; Evaporação/concentração da fase orgânica; Injeção no instrumento analítico. |
| SPME | Exposição da fibra de SPME à amostra; Dessorção dos analitos no instrumento analítico. |

Em função de suas vantagens, a SPME é agora amplamente utilizada, com constante aumento de novas publicações em diversas áreas da ciência, entre as quais a quantificação e identificação de diversos compostos químicos em uma grande variedade de matrizes [4-5]. Dentre as muitas aplicações da SPME nos diversos ramos da ciência podemos citar alguns trabalhos recentes. Em saúde pública a SPME foi aplicada na determinação de compostos orgânicos voláteis em água de abastecimento [6] e na determinação de anfetaminas em urina humana [7]. Na indústria alimentícia a SPME foi aplicada na determinação de fungicidas em vinho [8], compostos orgânicos voláteis em alimentos [9], mercúrio em peixes [10,11] e no monitoramento de produtos da reação de Maillard [12]. Além disto, há estudos de medidas de interações entre proteínas e aromas de alimentos

utilizando a SPME [13,14]. A SPME também foi utilizada na determinação de aromas de plantas nativas [15,16] e amostras biológicas vivas [8]. Recentemente, uma área da química de grande importância, os materiais poliméricos, foi alvo de estudos com o auxílio da SPME. Neste caso, estudos de caracterização de materiais poliméricos [17,18] foram realizados via SPME em substituição a tradicional técnica de análise de *headspace*.

A grande importância dos materiais poliméricos deve-se ao fato da utilização destes em vários setores e são freqüentemente usados em aplicações que requerem características técnicas específicas. Na indústria automobilística, por exemplo, são particularmente importantes devido seu baixo preço e alta versatilidade. Um dos polímeros comumente usado é o poli(propileno), que devido aos requerimentos de alta tecnologia tornou-se necessário conhecer com profundidade as propriedades inerentes ao material. Por exemplo, um dos aspectos ainda não totalmente elucidado é o processo de degradação de polímeros, que é responsável pela perda das propriedades mecânicas e a falência do material utilizado. Pesquisas relacionadas com processos de degradação são prioritárias para estes materiais [19]. Poli(etileno) (PE) e o poli(propileno) (PP) que são polímeros majoritários na reciclagem tem sido estudados por vários pesquisadores relativamente a degradação [20,21,22]. Na figura 1 estão representados os monômeros do poli(etileno) e poli(propileno). A degradação do poli(etileno) é facilmente compreendida através da quebra aleatória da cadeia. Poli(propileno) tem ligações uniformes $\text{CH}_2\text{-CHCH}_3$ em sua cadeia e sua degradação segue um caminho similar ao PE [23,24]. Entretanto, devido à presença de grupos metílicos na cadeia, a transferência do hidrogênio intramolecular é preferível na degradação do PP do que para o PE [24,25]. Para a degradação do poli(propileno) foi determinada uma energia de ativação entre 200-300 kJ/mol que sugere uma quebra aleatória da cadeia [20]. Especificamente com relação ao PP a curva termogravimétrica mostra uma única perda de massa entre 300-500°C (Figura 2).

Considerando a técnica de micro-extração em fase sólida, esta pode ser utilizada como uma ferramenta analítica eficiente para atuar em diversos campos

da ciência e especialmente no estudo de caracterização e degradação de materiais poliméricos que é um tema atual de grande importância. Em função disto, é descrito a seguir o estado da arte sobre a SPME e as formas atuais de caracterização de polímeros através de seus produtos de degradação térmica.

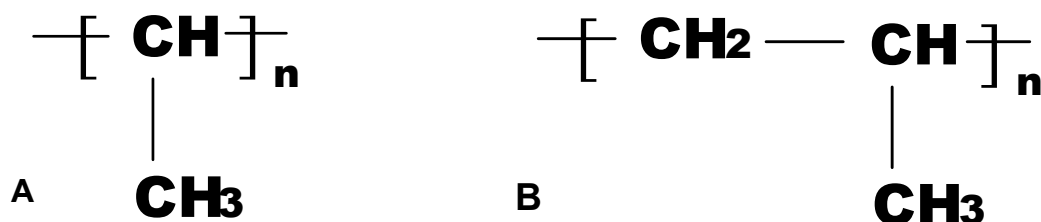


Figura 1 – Representação das estruturas dos monômeros dos polímeros: A) poli(etileno) e B) poli(propileno) .

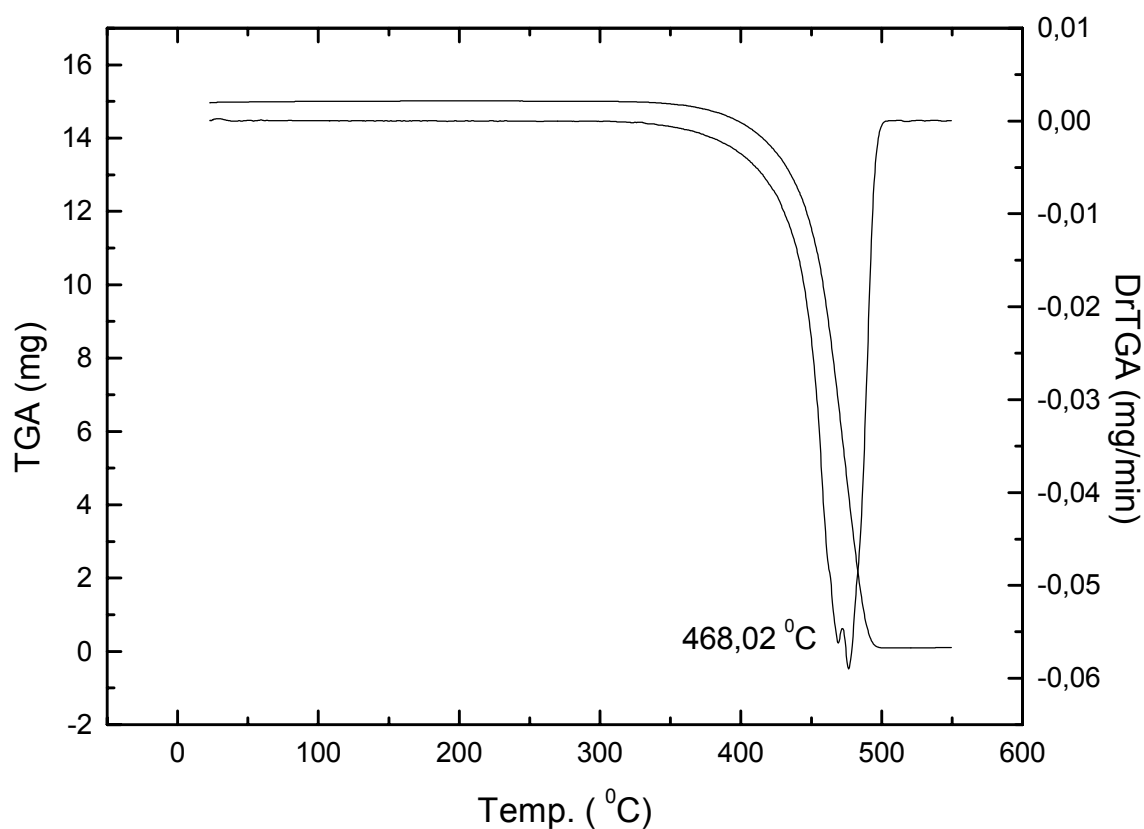


Figura 2 - Curva termogravimétrica típica do poli(propileno) medidas a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

1.1. A micro-extração em fase sólida

Os primeiros experimentos com SPME foram realizados usando fibra ótica, com e sem revestimento com fases poliméricas líquidas e sólidas. Um rápido desenvolvimento desta técnica resultou na incorporação de fibras revestidas dentro de uma micro-seringa gerando o primeiro dispositivo de SPME [26]. A Figura 3 apresenta um dispositivo de SPME baseado numa micro-seringa HamiltonTM série 7000 e a Figura 4 representa a primeira versão comercial do dispositivo de SPME introduzida pela Supelco em 1993. Em ambos casos, a haste de metal, que serve como pistão na micro-seringa, é substituída por um micro-tubo de aço inoxidável com um diâmetro interno (I.D.) ligeiramente maior que o diâmetro externo (O.D.) da haste de sílica fundida. Tipicamente, os primeiros 5 mm de revestimento são retirados da fibra de 1,5 cm, a qual é então inserida dentro do micro-tubo. Uma cola epóxi resistente a altas temperaturas é usada para montar a fibra. A movimentação do êmbolo permite expor a fibra durante a extração e dessorção e protege-la dentro da agulha durante a estocagem e perfuração do septo [27].

A técnica de SPME envolve apenas duas etapas de manipulação. A primeira etapa consiste em expor a fibra revestida diretamente à amostra ou ao seu *headspace* (HS), sendo que nesta etapa ocorre a partição dos analitos alvo entre a matriz da amostra e o revestimento. Assim, nesta etapa ocorre a sorção dos analitos. Esta etapa está representada na Figura 5. Na segunda etapa, a fibra contendo os analitos concentrados é transferida para o instrumento analítico onde ocorre a dessorção, separação e quantificação dos analitos extraídos. A etapa de dessorção dos analitos geralmente é realizada colocando a fibra no injetor do cromatógrafo aquecido [28,29] e está representada na Figura 6.

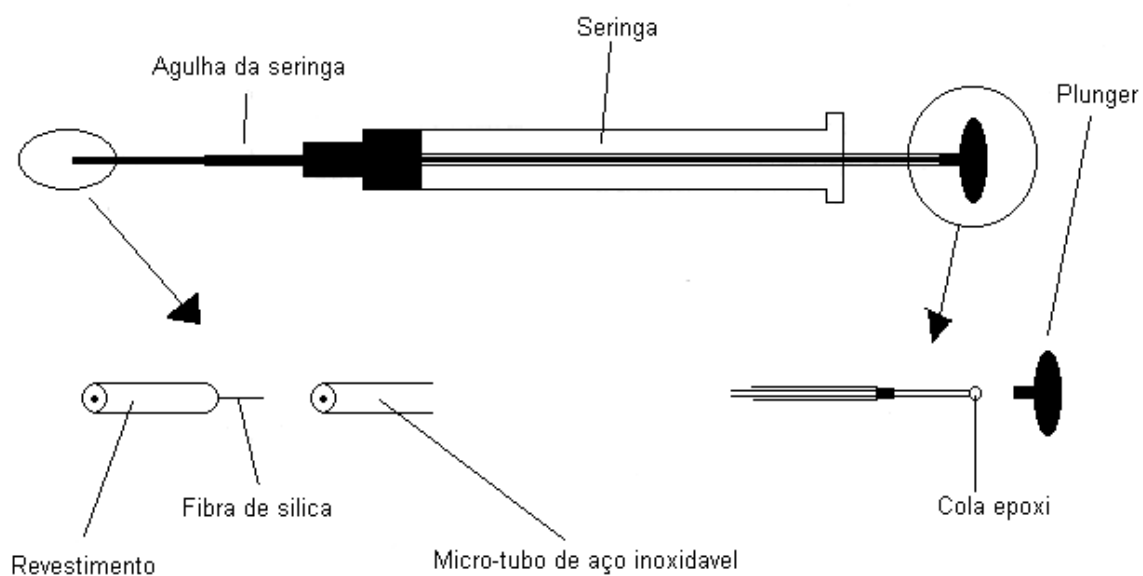


Figura 3- Dispositivo de SPME baseado numa seringa Hamilton série 7000.

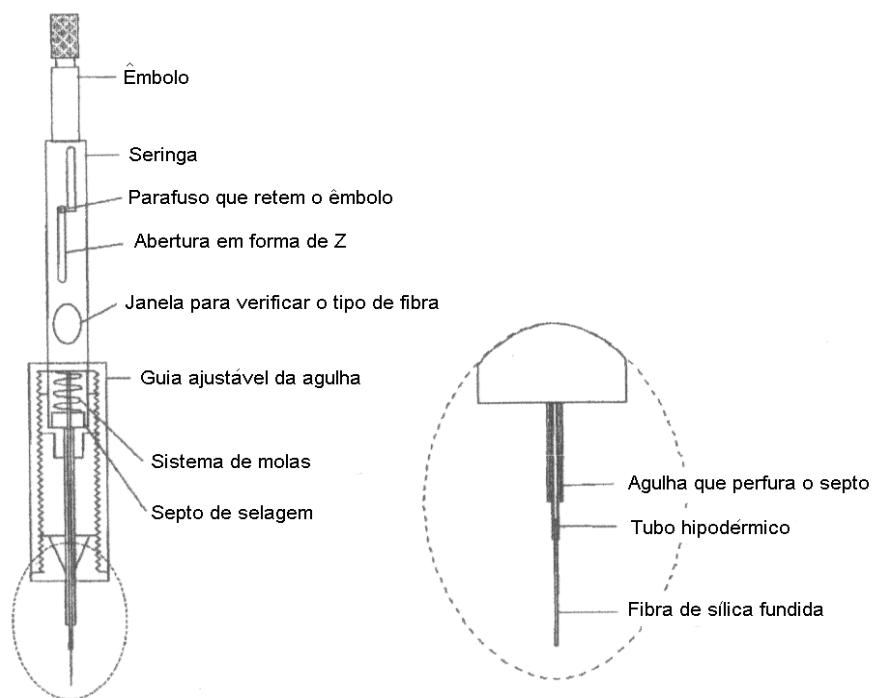


Figura 4 – Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.

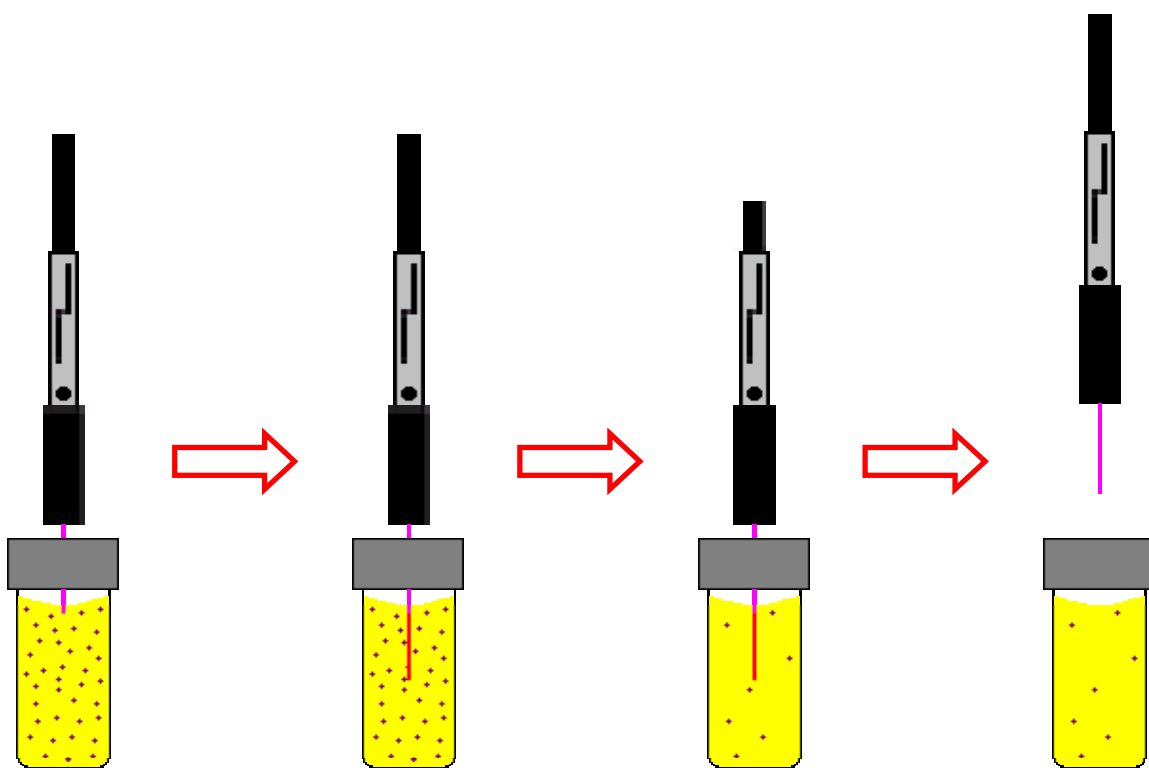


Figura 5 – Representação do processo de sorção dos analitos.

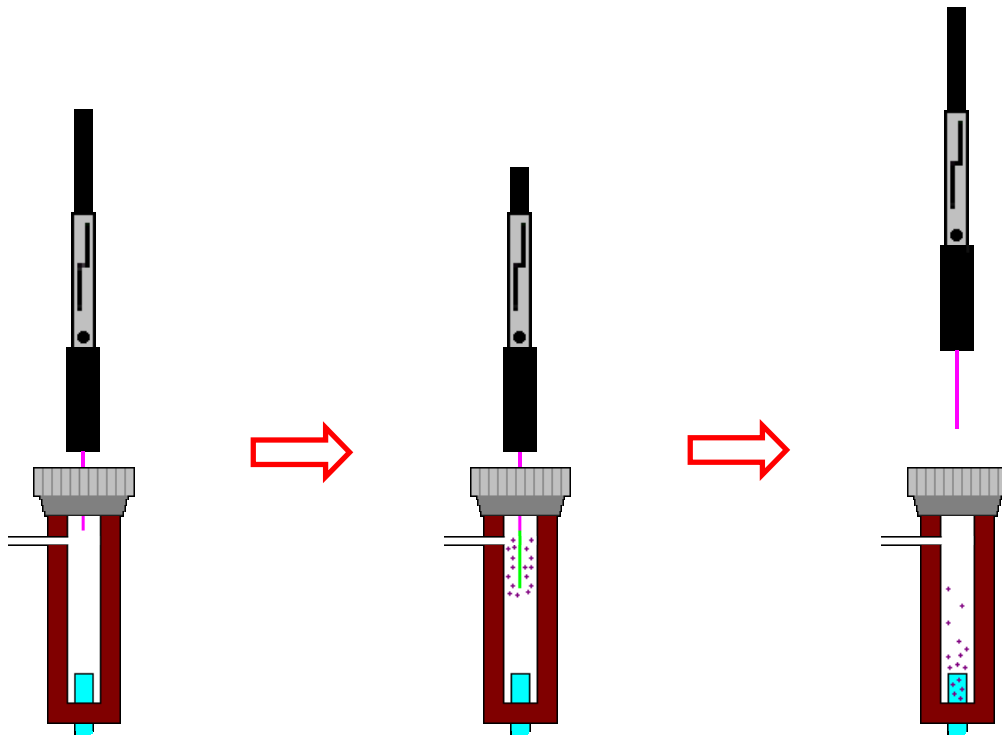


Figura 6 – Representação do processo de dessorção térmica dos analitos no injetor do cromatógrafo aquecido.

1.1.1. Condições que afetam a eficiência da SPME

A quantidade de analitos extraídos pela fibra em SPME pode ser afetada por alguns parâmetros, tais como, as características do revestimento, a temperatura e o tempo do processo de extração, a adição de sal ou um solvente orgânico na amostra, modificações de pH, agitação da amostra, e o volume da amostra. Efeito da matriz e a introdução de uma etapa de derivatização podem também afetar a extração dos analitos em SPME [30].

A escolha do revestimento apropriado é muito importante para alcançar uma boa seletividade dos analitos alvo. O princípio “semelhante dissolve semelhante” pode ser aplicado à seleção da fibra. Na tabela 2 estão representadas, algumas fibras comerciais de SPME. Recentemente novas fibras foram desenvolvidas com propriedades específicas para uma determinada classe de compostos, sendo que algumas destas estão representadas na Tabela 3 [30].

Tabela 2: Fibras comerciais utilizadas para SPME.

| Composição Química do Revestimento | Aplicação |
|--|--|
| Polidimetilsiloxano (PDMS) | Compostos orgânicos pouco polares como COV, HPA e BTEX |
| Poliacrilato (PA) | Compostos orgânicos polares como triazinas e fenóis |
| Polidimetilsiloxano-divilbenzeno PDMS-DVB | Hidrocarbonetos aromáticos e pouco voláteis como análise de ar |
| Carboxen-polidimetilsiloxano Carboxen-PDMS | COV e hidrocarbonetos |
| Carbowax-divinilbenzeno (CW-DVB) | Compostos orgânicos polares como os álcoois |

Tabela 3: Novas fibras utilizadas para SPME.

| Composição Química do Recobrimento | Aplicação |
|---|--|
| Alumínio anodizado[31] | BTEX, Álcoois e produtos de petróleo |
| Polímero hexafluoro-bis fenólico[32] | Sarin |
| PDMS [33] | HPA, alceno, derivado de anilina, álcoois e fenóis |
| Carboxen-PDMS[34] | Etanol e fluídos sangüíneos . |
| Oxido de nióbio [35,36] | Fenóis e álcoois |
| Polietileno glicol[37] | BTEX, fenóis, di-ésteres de ftalato e pesticidas |

A técnica de SPME é baseada no processo de distribuição do equilíbrio, onde uma quantidade máxima de analito será extraída no tempo de equilíbrio. Compostos com baixas constantes de distribuição têm tempos de equilíbrios muito elevados, então um tempo de extração menor que o tempo de equilíbrio tem que ser utilizado. Neste caso, o tempo de exposição deve ser muito bem controlado para garantir uma boa reprodutibilidade dos dados [30].

O aumento da temperatura durante a extração aumenta a difusão do analito ao redor da fibra. Contudo, no modo de extração utilizando o *headspace* da amostra, a temperatura ajuda na transferência dos analitos da matriz da amostra para o seu *headspace*. Entretanto, um aumento na temperatura reduz a constante de distribuição porque a etapa de sorção dos analitos na fibra é um processo exotérmico [30].

Um dos caminhos que aumenta a quantidade de analitos retidos no revestimento da fibra é o ajuste do pH. O pH da amostra pode ser ajustado para valores que aumentam a presença da forma neutra na extração de analitos ácidos ou básicos como os fenóis e aminas [30]. A adição de sal usualmente aumenta a força iônica da amostra, levando a redução na solubilidade dos analitos que são

mais facilmente retidos pela fibra. Muitos estudos mostraram um aumento da sorção dos analitos no revestimento da fibra de SPME pela adição de sal, usualmente cloreto de sódio, na matriz da amostra [30]. No entanto, a presença de solventes orgânicos na amostra aquosa usualmente reduz a quantidade de analito extraído devido à competição entre os analitos e o solvente orgânico pela fibra de SPME [30].

Quando a amostra é agitada o tempo necessário para alcançar o equilíbrio é reduzido porque aumenta a difusão dos analitos ao redor da fibra, tanto para imersão direta quanto para exposição ao *headspace* [30,38]. Diversas formas de agitação da amostra ao redor da fibra foram estudadas, sendo a agitação com barra magnética a mais amplamente utilizada.

O volume da amostra é outro importante parâmetro para ser otimizado em SPME, porque ele é diretamente relacionado com a sensibilidade do método. O volume da amostra é usualmente muito maior que o volume da fibra, e a quantidade de analito extraído é somente proporcional ao coeficiente de partição, a concentração da amostra e ao volume da fibra. O coeficiente de partição entre matriz da amostra e fibra deve ser considerado, porque compostos com grande constante de distribuição são mais afetados por mudanças no volume da amostra que com compostos com pequena afinidade pela fibra. Se o volume do *headspace* também é muito grande, a sensibilidade reduz consideravelmente [30,39,40]

A matéria orgânica como ácidos húmicos e fúlvicos que estão presentes em amostra de água reais podem reduzir a quantidade de analito extraído, através de interações entre a matéria orgânica dissolvida (DOM) e os analitos [30].

A derivatização de compostos polares em amostras ambientais permite que estes compostos sejam analisados por SPME. Esta etapa de derivatização e a técnica de SPME podem ser combinadas de três formas diferentes; derivatização direta na matriz da amostra, derivatização no revestimento da fibra, e derivatização no início do injetor do cromatógrafo [30].

1.1.2. Futuras aplicações analíticas com SPME

Um novo ramo a ser explorado é a higiene industrial através do uso de dispositivos de SPME colocados em lugares estratégicos para monitorar parâmetros que afetam a saúde dos trabalhadores [2]. A evolução da biotoxicidade de diferentes ambientes poderia ser outra futura aplicação analítica [41]. Novos revestimentos para a extração seletiva de íons inorgânicos de matrizes aquosas para separação e quantificação poderiam ser desenvolvidos [42,43]. Extrações específicas de matrizes muito complexas como amostras biológicas poderiam ser simplificadas com revestimentos com bioafinidade. Proteínas básicas podem ser extraídas com revestimento de ácido poliacrílico [40].

1.1.3. Algumas limitações em SPME

A qualidade das fibras depende do fornecedor, e algumas vezes o desempenho das fibras varia de lote para lote. Isto requer a otimização de cada fibra antes de seu uso. As fibras são frágeis e podem ser facilmente quebradas. O condicionamento térmico das fibras às vezes causa sangramento do revestimento. Quando a amostra apresenta uma grande porcentagem de material suspenso a fibra pode ser prejudicada durante a agitação; compostos com alto peso molecular também podem adsorver na fibra irreversivelmente, mudando as propriedades da fibra e deixando-a inutilizada. Também, a formação de bolhas de ar na superfície da fibra é algumas vezes difícil de prevenir, e elas afetam a taxa de transferência de massa [2], sendo, portanto, de interesse o desenvolvimento de formas eficazes de contato amostra-fibra.

1.2. Caracterização dos produtos de degradação térmica de polímeros

A degradação térmica de polímeros tem sido extensivamente analisada via análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho [44,45,46,47,48,49].

Foram determinados parâmetros cinéticos como energia de ativação e fator pré-exponencial e análise dos produtos de degradação de polímeros e copolímeros. Com os parâmetros cinéticos e a caracterização dos principais produtos da degradação foi sugerido o mecanismo de degradação envolvido.

Por exemplo, SOUZA e col. [44], estudaram os produtos da degradação de derivados do ferroceno e ferroceno contendo poli(amidas) e concluíram que a energia de ativação aparente e os espectros de FTIR sugerem que o mecanismo de degradação ocorre via quebra das ligações fracas ou quebra randômica da cadeia. VILLETTI e col. [45], estudaram a degradação de polímeros naturais e concluíram que para baixas temperaturas (até 100°C), somente ocorre a quebra de ligações fracas para ambos os polissacarídeos. Contudo, a temperaturas maiores (entre 250 e 400°C), a quebra de ligações fortes também ocorre. BIANCO e col. [46], estudaram a degradação térmica de copolímeros como o poli(N-vinil-2-pirrolidona-co-ácido meta-acrílico), e observaram que a energia de ativação foi na faixa de 160-200 kJ mol⁻¹, sugerindo que a degradação ocorre via quebra randômica da cadeia. Através dos resultados obtidos por FTIR, os autores concluíram que os produtos voláteis da degradação são CO₂, CO e hidrocarbonetos (estruturas insaturadas) com baixo peso molecular. BERWIG e col. [47], estudaram a degradação térmica de polímeros do tipo ioneno (polímeros com centros de carga, que são balanceados por contra-íons), e concluíram que o processo de degradação ocorre por quebra das ligações fracas e quebra randômica da cadeia. BARRETO e col. [48], estudaram a degradação de filmes comestíveis baseados na proteína do leite e gelatina, e concluíram que o mecanismo de reação inclui ao mesmo tempo, a quebra de ligações C-N, C(O)-NH, C(O)-NH₂, -NH₂ e C(O)-OH. VIEIRA e col. [49], estudaram os parâmetros cinéticos e o mecanismo de reação de poliamidas, borracha EPDM, poliamida/EPDM e poliamida/poli(etileno tereftalato), e concluíram que para as poliamidas alifáticas, ocorre primeiramente a quebra de ligações fracas como C-N e -C(O)-NH e posterior quebra randômica da cadeia.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

- ❶ Confeção de fibras de poli(butilacrilato) no laboratório de pesquisa;
- ❷ Estudo da degradação térmica de polímeros utilizando a SPME.

2.2. Objetivos específicos

- ❶ Reaproveitamento de partes do dispositivo comercial de SPME;
- ❷ Desenvolvimento de fibras de vidro modificado com recobrimento de poli(butilacrilato);
- ❸ Comparar a eficiência da fibra de poli(butilacrilato) confeccionada no laboratório com a fibra comercial de poli(acrilato) através de extrações de uma mistura de ésteres de ftalato;
- ❹ Estudo da degradação térmica do poli(propileno) através da técnica de FTIR;
- ❺ Estudo da degradação térmica do poli(propileno) através da técnica de SPME-GC-MS;

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Ácido fluorídrico P.A. (A.C.S. Reagentes Analíticos ECIBRA) foi utilizado para fazer uma solução aquosa 3% (v/v), a qual foi utilizada para a realização da limpeza do tubo hipodérmico do dispositivo de SPME.

Utilizou-se para o recobrimento da fibra de vidro modificado, preparada em laboratório, uma solução de poli(butilacrilato) em tolueno (Aldrich Chemical Company). Na figura 7 estão representadas as estruturas dos monômeros do poli(acrilato) e do poli(butilacrilato).

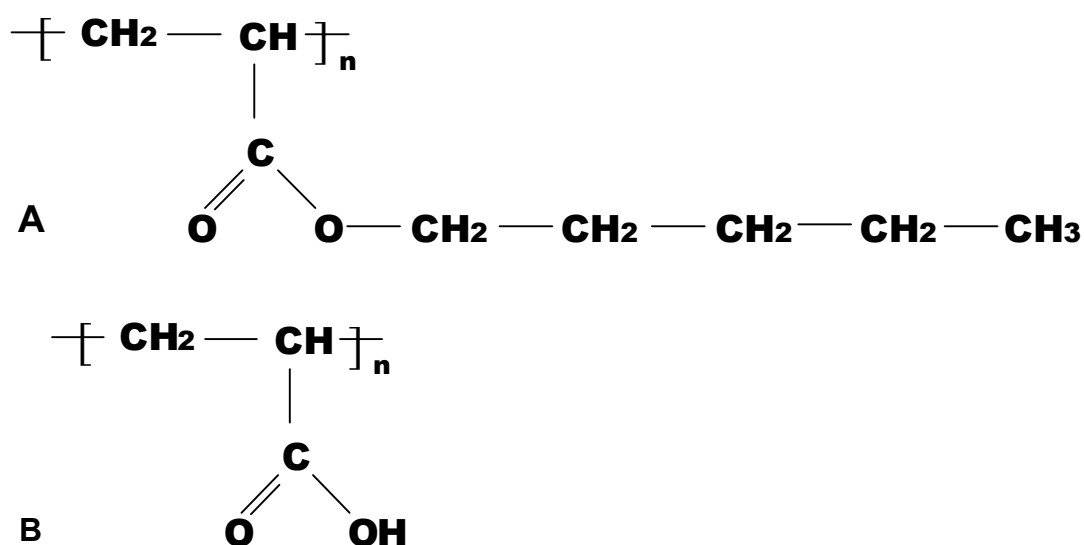


Figura 7 – Representação das estruturas dos monômeros do: A) poli(butilacrilato) e B) poli(acrilato).

Uma mistura de ésteres de ftalato dissolvidos em metanol obtidos da Supelco (Bellefonte, PA, USA) foi utilizada para estudos comparativos da fibra de poli(butilacrilato) desenvolvida no laboratório com a fibra de poli(acrilato) comercial. Essa mistura era composta pelos seguintes ésteres de ftalato: di-metil ftalato (2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$), di-etil ftalato (2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$), di-n-butil ftalato(2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$),

butil benzil ftalato ($2000\mu\text{g mL}^{-1}$), bis-2-etil hexil ftalato ($2000\mu\text{g mL}^{-1}$) e di-n-octil ftalato ($2000\mu\text{g mL}^{-1}$), os quais estão representados na figura 8. Soluções padrão e estoque de trabalho de $0,5\mu\text{g mL}^{-1}$ dos ésteres de ftalatos foram preparadas diariamente com água ultrapura (Tedia), e estocadas a 4°C na geladeira.

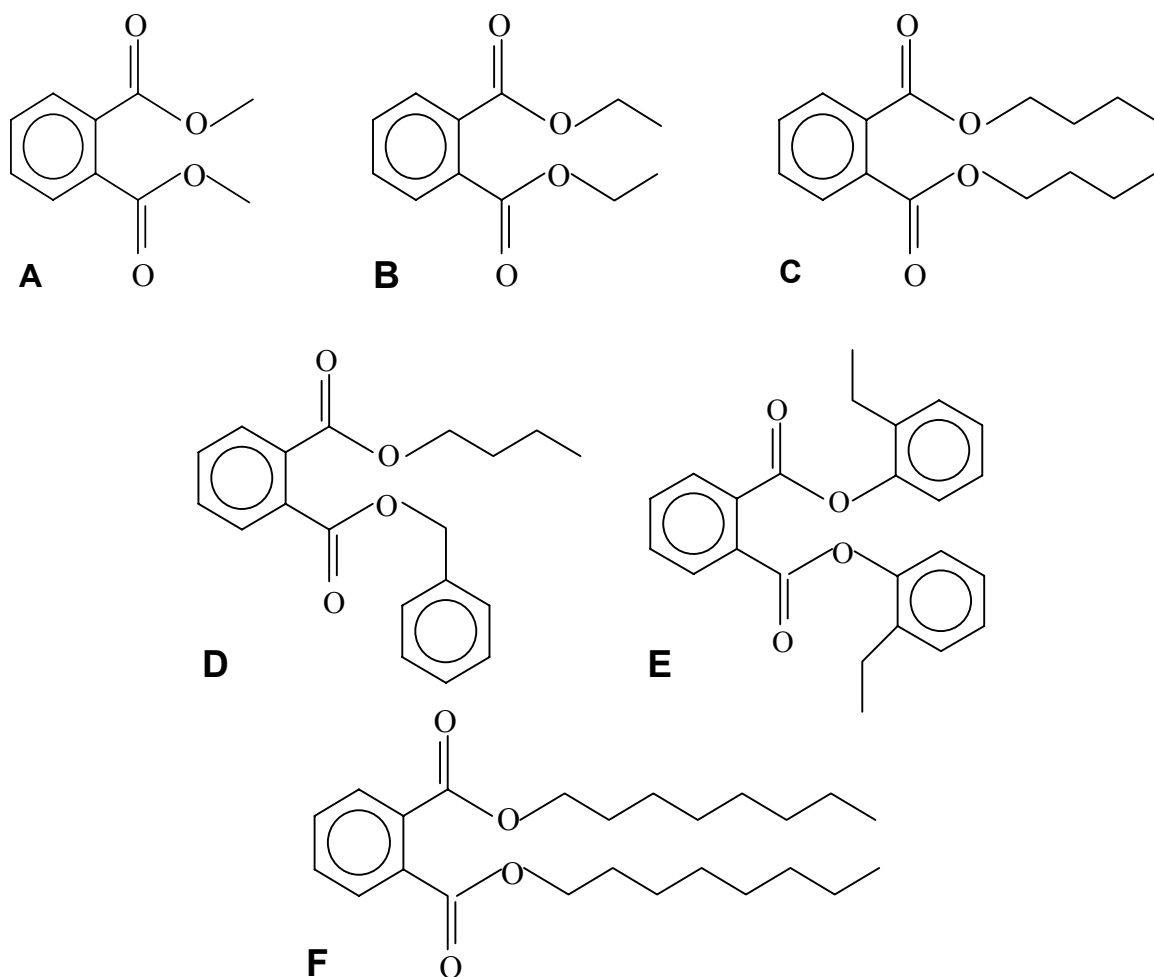


Figura 8 – Representação das estruturas dos ésteres de ftalato: A) di-metil ftalato, B) di-etil ftalato, C) di-n-butil ftalato, D) butil benzil ftalato, E) bis-2-etil hexil ftalato e F) di-n-octil ftalato.

Para o estudo da degradação térmica utilizou-se poli(propileno) em forma de peletas (Aldrich Chemical Company).

3.2. Materiais

3.2.1. Preparo da fibra de vidro modificado recoberta com poli(butilacrilato)

Devido à presença de resíduos provenientes da fibra comercial no interior do tubo hipodérmico, o mesmo foi submetido a um processo de limpeza para posterior utilização. O tubo hipodérmico foi mergulhado em uma solução de ácido fluorídrico 3% (v/v) e esta levada a um banho de ultra-som (modelo lavadora ultra-sônica computadorizada USC 1450 marca UNIQUE), onde permaneceu por cerca de 30 segundos. Na Figura 9 está representado um desenho esquemático deste experimento.

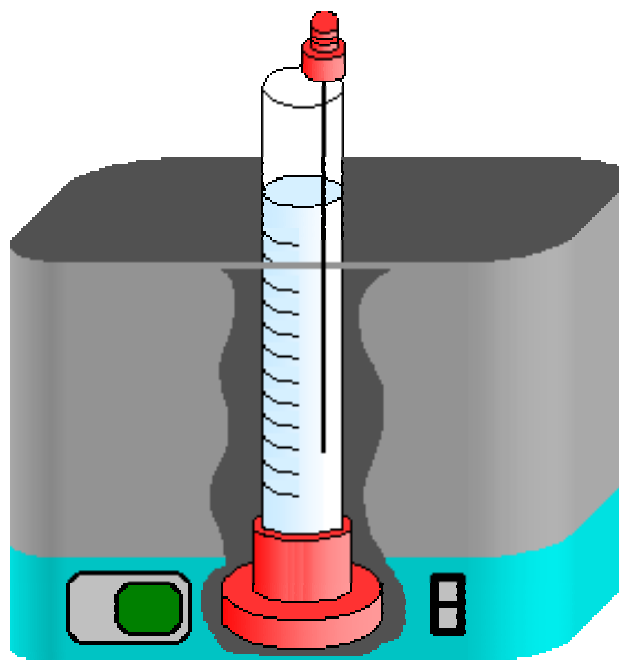


Figura 9 – Desenho esquemático da limpeza do tubo hipodérmico em um banho de ultra-som.

Após a desobstrução do tubo hipodérmico, a fibra de vidro modificado [50] confeccionada no laboratório pelo aluno de doutorado Cristian Berto da Silveira, foi introduzida no interior do mesmo. Este tubo hipodérmico foi acoplado na seringa (holder) de SPME e, então, mergulhamos a fibra na solução de poli(butilacrilato)

em tolueno por 10 segundos. Então, levamos esta fibra diretamente para o injetor do cromatógrafo que estava a uma temperatura de 120°C para a evaporação do tolueno.

3.2.2. Procedimentos de SPME

Fibras comerciais de SPME recobertas com poli(acrilato) (PA) de 85 µm de espessura, poli(dimetilsiloxano) (PDMS) de 100 µm de espessura e Carboxen/PDMS de 75 µm de espessura foram obtidas da Supelco (Oakville, ON, Canadá). De acordo com as instruções do fornecedor, as fibras recobertas com PA, PDMS e Carboxen/PDMS, foram condicionadas sob nitrogênio a 300 °C por 2 horas, 250°C por 1 hora e 280°C por 0,5 hora, respectivamente, antes de serem usadas. A fibra de poli(butilacrilato) desenvolvida neste trabalho, também foi condicionada a 300°C por 2 horas sob fluxo de nitrogênio.

As etapas de sorção dos ésteres de ftalato nas fibras de PA comercial e poli(butilacrilato) desenvolvida no laboratório, foram conduzidas por 45 minutos onde a fibra foi exposta diretamente a solução de concentração 500 µg L⁻¹ que estava em constante agitação. Nas etapas de sorção dos produtos da degradação do poli(propileno) (PP), optamos pelo uso de fibras de PDMS e Carboxen/PDMS comerciais, as quais foram expostas por 30 minutos ao fluxo de gás contendo os produtos de degradação do PP na saída de um forno tubular.

As etapas de dessorção térmica dos ésteres de ftalato, nas fibras de PA comercial e poli(butilacrilato) desenvolvida no laboratório, e dos produtos da degradação do poli(propileno) (PP), nas fibras de PDMS e Carboxen/PDMS, foram conduzidas por 5 minutos no injetor do cromatógrafo.

3.2.3. Agitação magnética

Um agitador magnético modelo 257 FANEM foi usado para experimentos de SPME com amostra aquosas contendo ésteres de ftalato. A fibra de SPME foi colocada ligeiramente ao lado do vórtex formado pela agitação da amostra no

frasco, conforme indicado na Figura 10. Desta forma, o fluxo de fluido passa perpendicularmente pela fibra [51]. A profundidade de imersão foi mantida constante e a solução foi vigorosamente agitada com o auxílio de uma barra magnética; a taxa de agitação foi constante para todas as extrações, as quais foram conduzidas à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$). Aos frascos de 16 mL foram adicionados 10 mL de amostra aquosa, em todos os experimentos. Após o período de extração pré-determinado, os compostos contidos na fibra foram termicamente dessorvidos no injetor aquecido do cromatógrafo a gás.

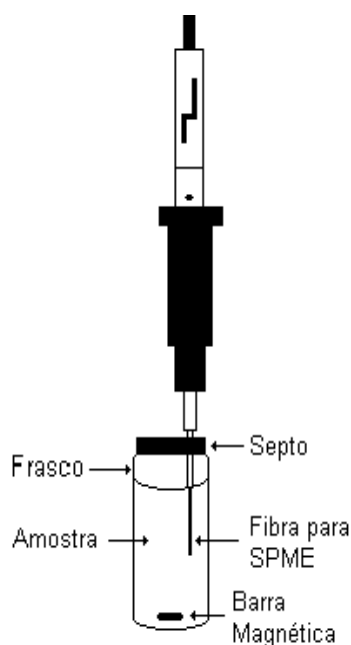


Figura 10 – Ilustração do processo de pré-concentração por agitação magnética na técnica de micro-extração em fase sólida (SPME).

3.2.4. Cromatografia Gasosa (GC)

As análises para o estudo comparativo das fibras de poli(acrilato), foram conduzidas num cromatógrafo a gás Shimadzu 14B, equipado com um detector por ionização em chama (FID) e injetor “split-splitless”. Foi usada uma coluna capilar de sílica fundida BP-1 de $25\text{ m} \times 0,25\text{ mm ID}$ e com a fase de recobrimento de $0,25\text{ }\mu\text{m}$. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio. O programa de temperatura

otimizado foi: temperatura inicial de 70°C mantida por 1 minuto; em seguida, a temperatura foi elevada até 280°C a 10°C min⁻¹ e foi mantida nesta temperatura por 2 minutos. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 25 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram de 280°C. As amostras foram injetadas no modo “splitless” durante toda a análise.

3.2.5. Forno

Na degradação térmica do poli(propileno) foi utilizado um forno tubular (tubo de quartzo) de marca LINDBERG/BLUE, acoplado ao infravermelho e ao sistema de micro-extração em fase sólida, como demonstrado nas Figuras 11 e 12. Utilizou-se nitrogênio como gás de arraste com um fluxo de 10 mL min⁻¹ e a temperatura do forno foi variada de 400 até 600°C nas análises de infravermelho e constante a 470° na pré-concentração dos produtos da degradação na fibra.

3.2.6. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As análises foram conduzidas num espectrômetro de infravermelho PERKIN ELMER FTIR 16-PC. Foram analisadas amostras da degradação do poli(propileno) a diferentes temperaturas, 400°C, 470°C, 500°C, 550°C e 600°C, sendo que na temperatura de 470°C foram analisadas em vários tempos de permanência a esta temperatura, que foram: 1 min, 20 min e 30 min e na temperatura de 600°C foram analisadas nos tempos de permanência 1 min e 5 min. Na Figura 11 está representado o esquema utilizado para analisar as amostras por FTIR.

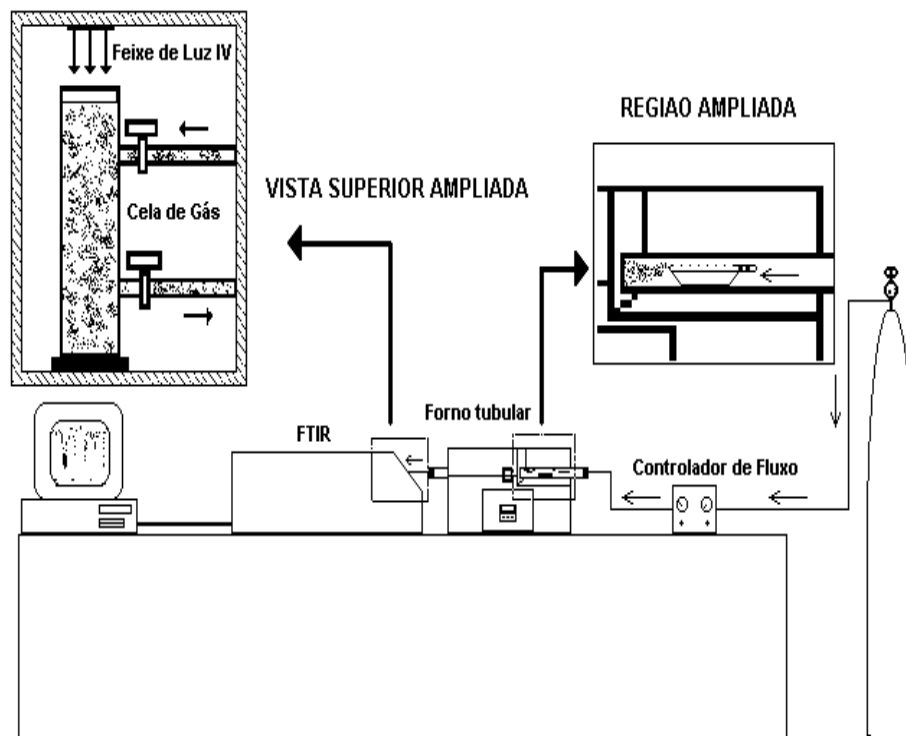


Figura 11 – Desenho esquemático do forno tubular acoplado ao infravermelho.

3.2.7. Espectrometria de Massa (GC-MS)

As análises foram conduzidas num espectrômetro de massa SHIMADZU – CGMS – QP 2000A, equipado com um injetor “split-splitless”. Uma coluna capilar de sílica fundida CPSIL 8B de 30 m × 0,25 mm ID e com a fase de recobrimento de 0,25 μm foi usada no estudo de determinação dos produtos de decomposição do poli(propileno). O gás de arraste utilizado foi o hélio, com um fluxo de 1 mL/min, modo de análise SCAN (varredura de espectros), modo de ionização utilizado foi o impacto eletrônico a 70 eV. O programa de temperatura otimizado foi: temperatura inicial de 30°C mantida por 5 minutos; em seguida, a temperatura foi elevada até 280°C a 5°C min⁻¹ e foi mantida nesta temperatura por 1 minuto. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 56 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram de 280°C. As amostras foram injetadas no modo “splitless” durante toda a análise.

As amostras foram extraídas através de um sistema de SPME acoplado ao forno, como está representado na Figura 12.

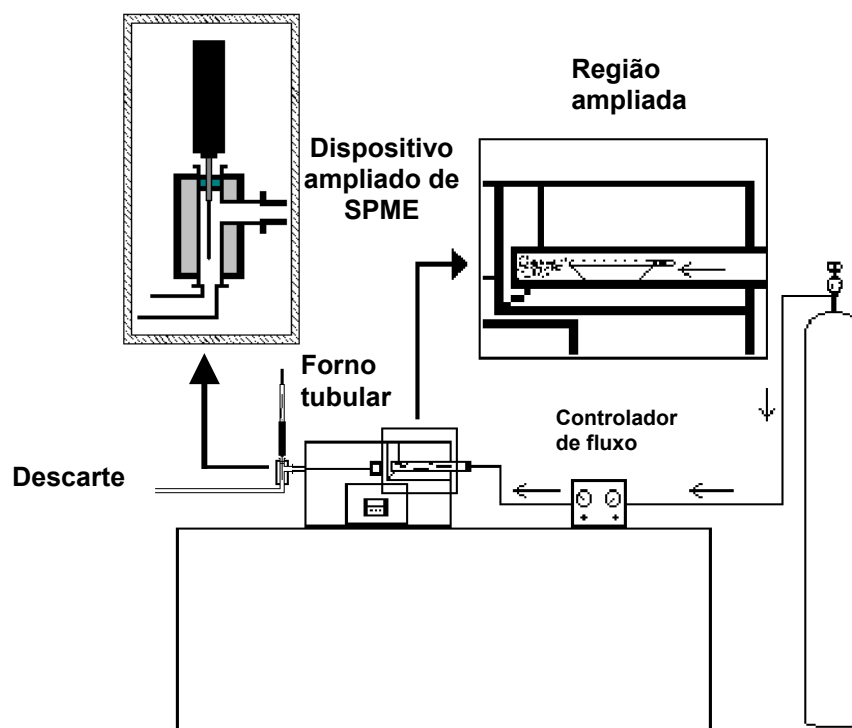


Figura 12 – Desenho esquemático do sistema de SPME acoplado ao forno tubular.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Confeção e caracterização de fibras recobertas com poli(butilacrilato)

A primeira etapa realizada neste trabalho foi o recobrimento de uma fibra de vidro modificado com poli(butilacrilato) por simples imersão na solução do polímero. Condicionou-se esta fibra a 300°C por cerca de duas horas ou até não aparecerem mais sinais na corrida cromatográfica. Esta etapa foi realizada para comprovar que não havia resíduos na fibra. Em seguida, realizou-se uma simples extração com esta fibra, utilizando uma mistura de ésteres de ftalato para comprovarmos se ainda havia polímero na fibra. Na Figura 13 está representado o cromatograma obtido com a fibra de poli(butilacrilato) desenvolvida no laboratório.

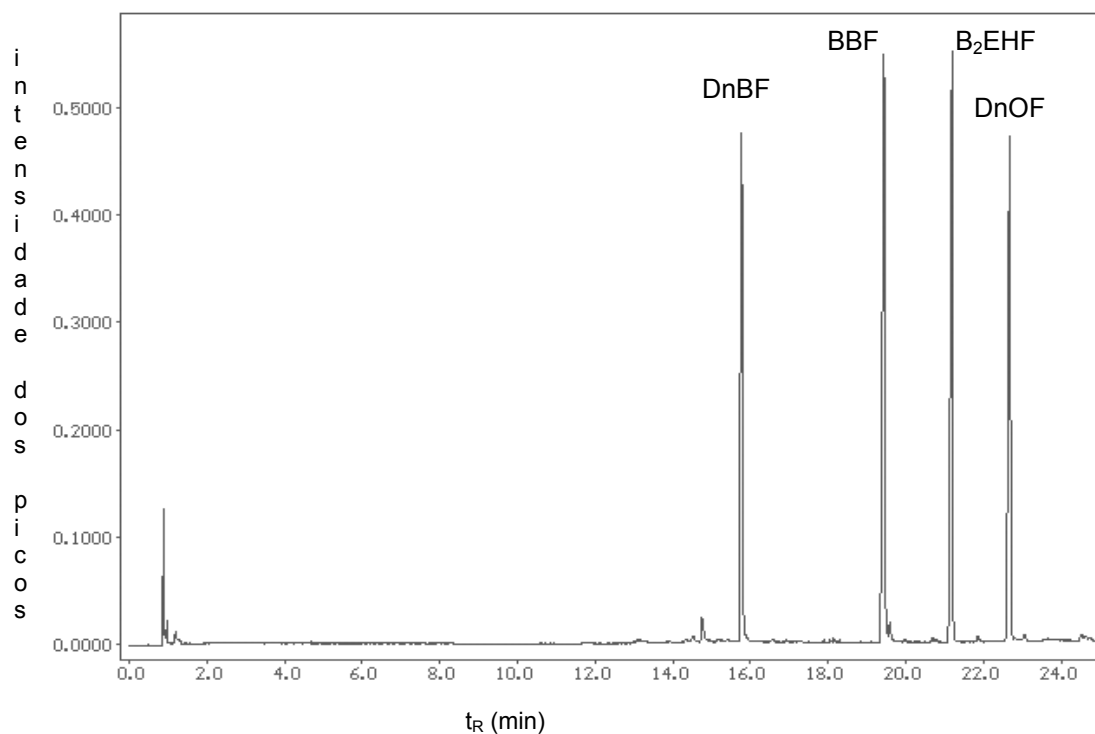


Figura 13 – Cromatograma obtido com a fibra de poli(butilacrilato) obtida no laboratório para uma mistura de ésteres de ftalato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$). DnBF – di-n-butil ftalato, BBF – butil benzil ftalato, B₂EHF – bis-2-etil hexil ftalato e DnOF – di-n-octil ftalato.

A tabela 4 apresenta os resultados obtidos dos estudos de repetibilidade e reprodutibilidade das fibras confeccionadas no laboratório e da fibra comercial. A repetibilidade da fibra de poli(butilacrilato) confeccionada no laboratório e da fibra de poli(acrilato) comercial foi determinada através do desvio padrão relativo (%RSD) de sete extrações consecutivas de uma mistura de ésteres de ftalato. Através dos valores representados na Tabela 4, verificou-se que a fibra desenvolvida no laboratório apresenta repetibilidade nas extrações, tornando-se então a fibra adequada para sua utilização em laboratório. Após comprovar-se que a fibra desenvolvida no laboratório apresentava repetibilidade nas extrações, era necessário verificar se a fibra era reprodutível. Para tanto, produziu-se cinco novas fibras de poli(butilacrilato) e realizou-se três extrações com cada uma destas fibras. Os valores de desvio padrão relativos obtidos para cada composto representam a reprodutibilidade das fibras desenvolvidas. Através dos dados representados na tabela 4 constatou-se que as fibras apresentaram boa reprodutibilidade, o que é muito bom levando em consideração que as fibras comerciais apresentam uma enorme diferença nos resultados obtidos de fibra para fibra.

Tabela 4: Valores das áreas obtidas da extração de uma mistura de ésteres de ftalato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) para fibras de poli(acrilato).

| Compostos | Repetibilidade ^a (%RSD) | Repetibilidade ^a (%RSD) | Reprodutibilidade ^b (%RSD) |
|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| | Fibra caseira | Fibra comercial | Fibra caseira |
| di-n-butil ftalato | 3 | 13 | 24 |
| butil benzil ftalato | 7 | 14 | 17 |
| Bis-2-etil hexil ftalato | 19 | 24 | 20 |
| di-n-octil ftalato | 24 | 22 | 15 |

^a - 7 extrações consecutivas da mistura de ésteres de ftalato, ^b - 3 extrações consecutivas, utilizando 5 diferentes fibras desenvolvidas no laboratório.

Através dos dados da Tabela 4, chegou-se ao entendimento de que a fibra desenvolvida no laboratório apresenta valores de desvio padrão relativo adequados, além de apresentar na maioria dos casos, ou seja, para os três primeiros compostos, valores de desvio padrão relativo inferiores do que os obtidos para a fibra comercial.

A seguir, foi feito um estudo para verificar a eficiência de extração da fibra confeccionada no laboratório. Para este estudo foi comparado o sinal cromatográfico obtido da extração dos ésteres de ftalato com a fibra de poli(butilacrilato) e com a fibra de poli(acrilato) comercial. Então, os cromatogramas foram sobrepostos e estão representados na Figura 14. Os cromatogramas da Figura 14 apresentam uma grande semelhança tanto nos tempos de retenção dos analitos, como também na intensidade dos picos. Através destes resultados foi possível comprovar-se então a enorme semelhança na eficiência entre a fibra desenvolvida no laboratório e a fibra comercial.

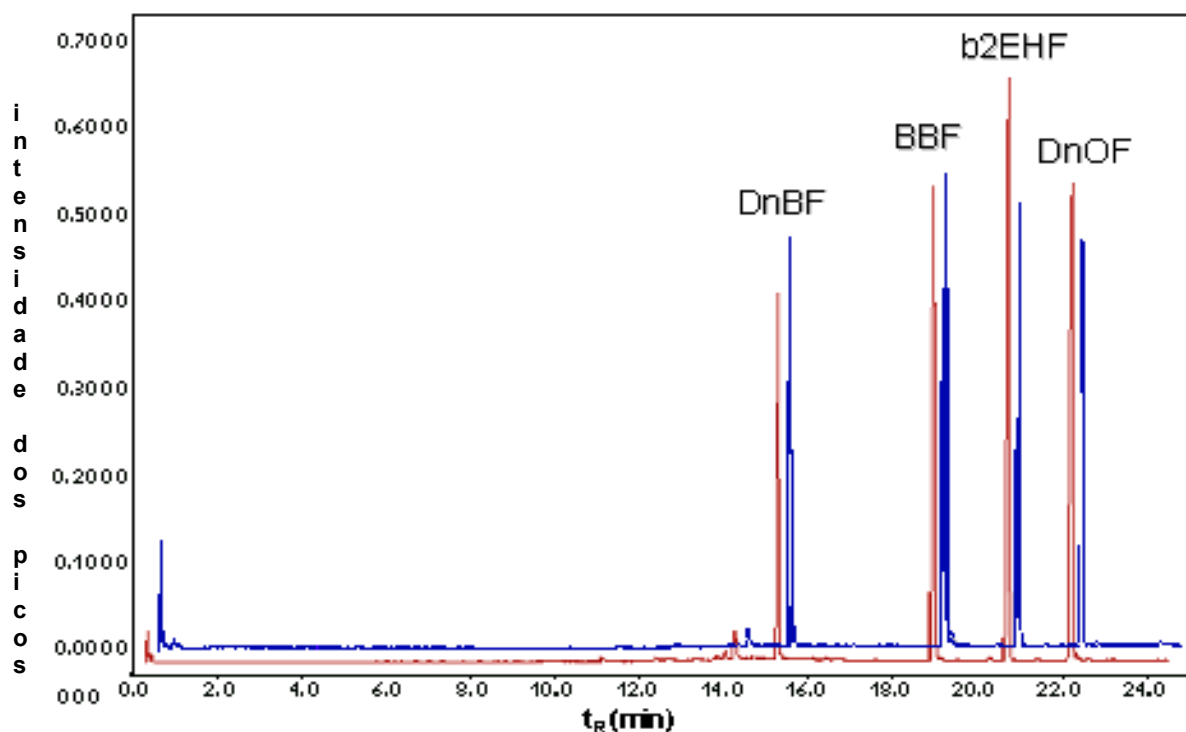


Figura 14 - Cromatogramas das fibras de poli(acrilato) (—) obtida no laboratório e (—) comercial, para uma mistura de ésteres de ftalato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$). DnBF – di-n-butil ftalato, BBF – butil benzil ftalato, B₂EHF – bis-2-etil hexil ftalato e DnOF – di-n-octil ftalato.

4.2. Estudo da degradação térmica do poli(propileno) (PP)

Com o objetivo de viabilizar a utilização da técnica de SPME para o estudo da degradação térmica de polímeros, principalmente com relação aos produtos de degradação (produtos voláteis), foi analisada a degradação térmica do poli(propileno). Este polímero foi escolhido em função da cadeia hidrocarbônica, que conforme a literatura [19-25], forma um grande número de produtos na degradação.

A degradação do poli(propileno) foi portanto acompanhada através de FTIR com o objetivo de definir os principais grupos funcionais associados aos produtos formados e através da técnica de SPME para identificar os produtos da degradação por GC-MS.

4.2.1. Análise dos produtos da degradação térmica do PP por infravermelho(IR)

Na Figura 15 são mostradas as bandas associadas com os produtos voláteis da degradação do PP a diferentes temperaturas na região de $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$. Em todos os espectros analisados, os picos em 3085 , 3016 , 2970 cm^{-1} , correspondem ao estiramento C-H dos grupos metila e metileno. A banda em 3085 cm^{-1} está associada a estruturas insaturadas ($=\text{CH}_2$) sugerindo a formação tanto de produtos saturados como insaturados (hidrocarbonetos)

Na Figura 16 é mostrado o espectro de IV para os produtos voláteis da degradação do PP na região de $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Os principais picos estão relacionados com: deformação angular assimétrica da metila (1460 cm^{-1}), deformação axial da ligação C=C (1660 cm^{-1}), deformação angular simétrica da metila (1380 cm^{-1}), vibração axial C-C (910 cm^{-1}) e deformação assimétrica fora do plano do grupo metileno (670 cm^{-1}).

Conforme observado, a intensidade dos picos aumenta até alcançar a temperatura de 470°C comprovando ser esta a temperatura ideal para o estudo da degradação do poli(propileno) e utilizada neste trabalho. Degradação significativa

foi somente observada a partir de 400°C, ocorrendo um máximo na intensidade das bandas em 470°C. Bandas relacionadas com os produtos da degradação são observadas até 600°C embora a baixa intensidade das bandas observada nesta temperatura indica que a degradação foi praticamente total.

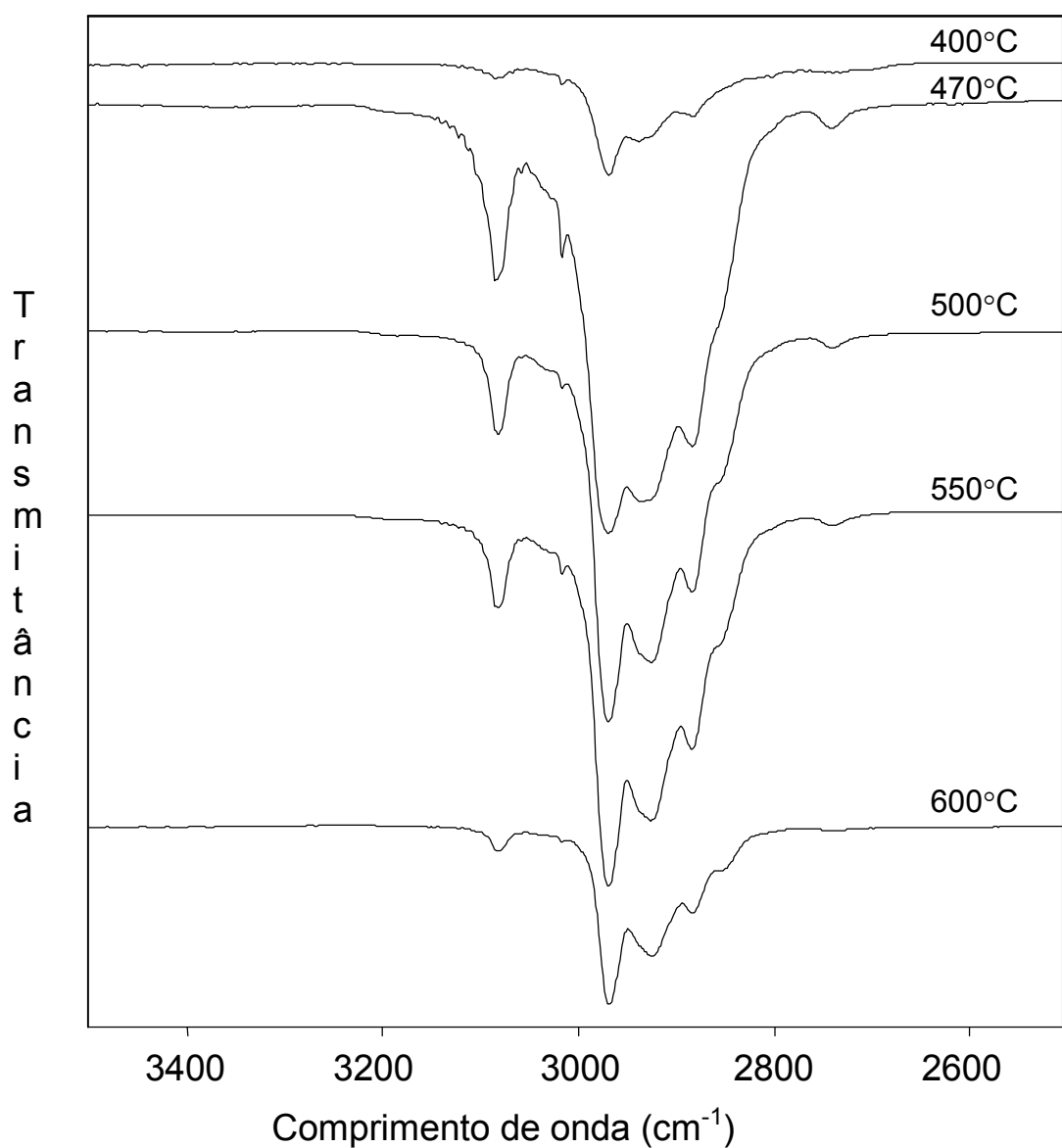


Figura 15 – Espectro de infravermelho na região de 3500 – 2500 cm⁻¹ dos produtos da degradação térmica do poli(propileno) a diferentes temperaturas.

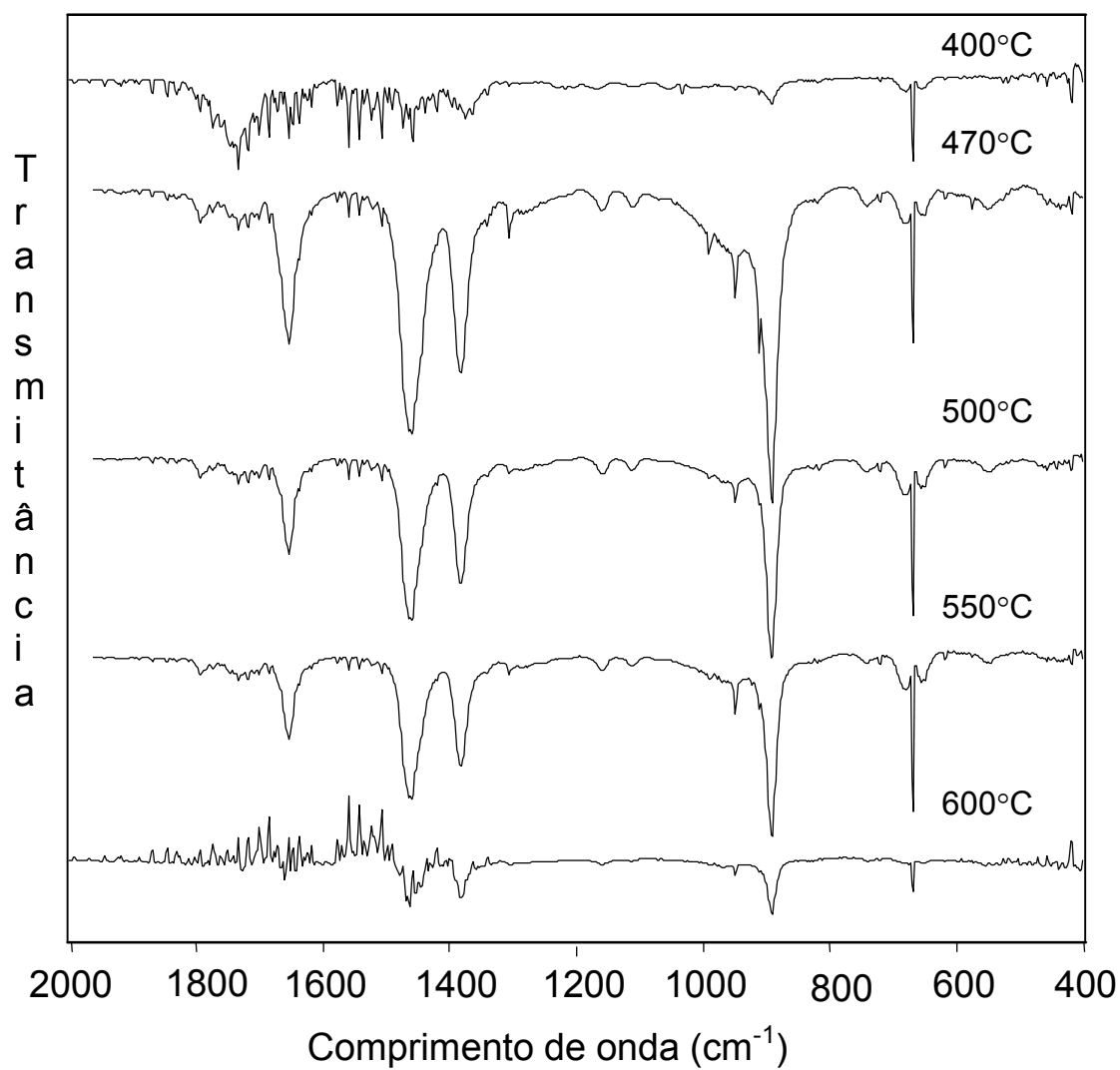


Figura 16 – Espectro de infravermelho na região de 2000 – 400 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do poli(propileno) a diferentes temperaturas.

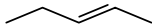
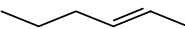
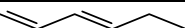
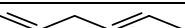
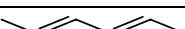
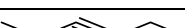
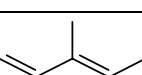
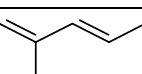

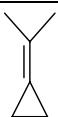
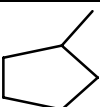
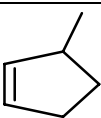
4.2.2. Análise dos produtos da degradação térmica do PP pré-concentrados em fibras de polidimetilsiloxano (PDMS) e Carboxen

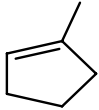
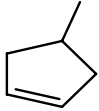
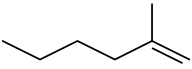
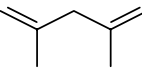
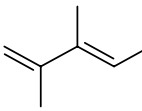
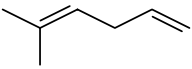
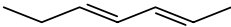
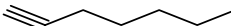
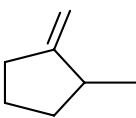
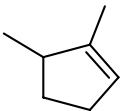
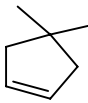
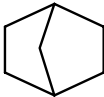
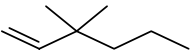
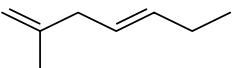
Através da fibra de PDMS foram encontrados no cromatograma cerca de 25 picos diferentes e sugeridos cerca de 54 compostos. Para cada pico presente no cromatograma, mais do que um provável produto foi geralmente sugerido.

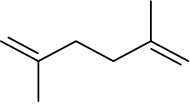
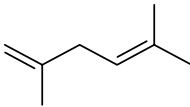
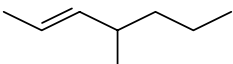
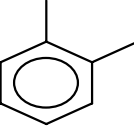
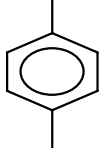
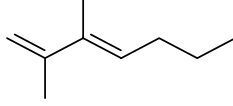
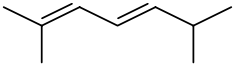
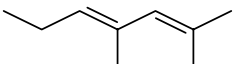
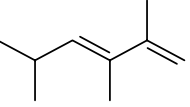
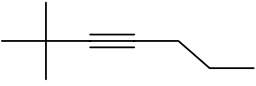
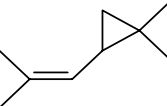
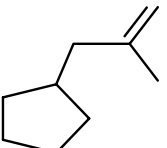
O mesmo comportamento foi observado quando a fibra de Carboxen foi utilizada. Foram encontrados 25 picos e sugeridos cerca de 53 compostos.

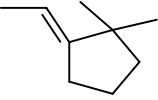
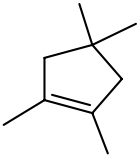
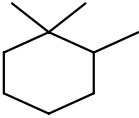
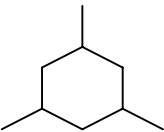
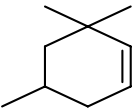
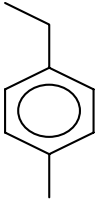
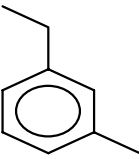
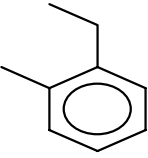
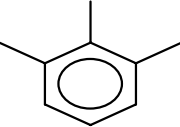
Na Tabela 5 estão representados os produtos da degradação térmica do poli(propileno), identificados após pré-concentração em fibras de PDMS e Carboxen.

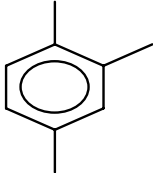
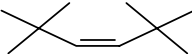
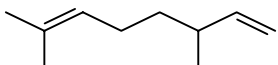
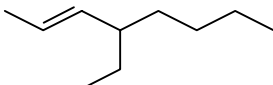
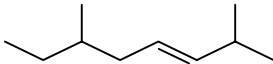
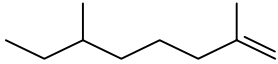
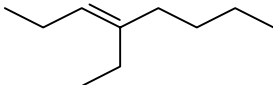
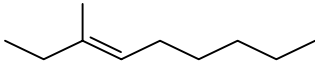

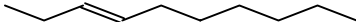


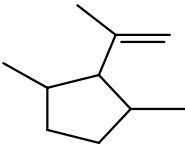
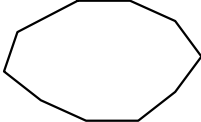
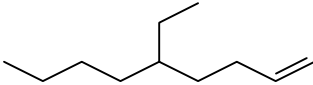
Tabela 5: Produtos da degradação térmica do PP extraídos através do sistema SPME-CG-MS com as fibras de PDMS e Carboxen.

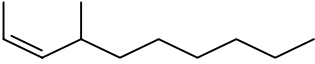
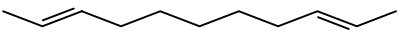
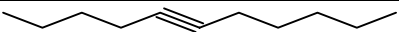
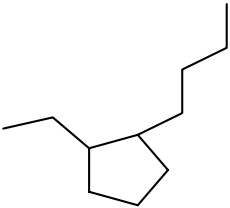
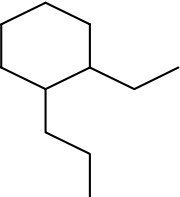
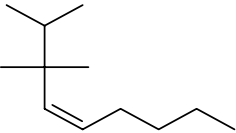
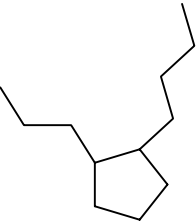
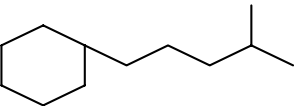
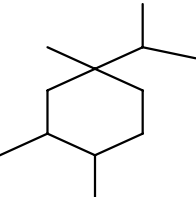
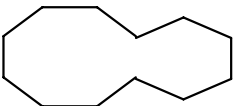
| Nome do composto | Estrutura do composto | Fibra Utilizada |
|---------------------------------|---|-------------------|
| 2-penteno |  | PDMS, Carboxen |
| 2-hexeno |  | PDMS, Carboxen |
| 1,3-hexadieno |  | Carboxen |
| 1,4-hexadieno |  | Carboxen |
| 2,4-hexadieno |  | Carboxen |
| 3-hexino |  | Carboxen |
| 3-metil, 1,3-pentadieno |  | Carboxen |
| 2-metil, 1,3-pentadieno |  | Carboxen |
| 1-etil, 2-metil, ciclopropano |  | PDMS, Carboxen |
| 1-metil etilideno, ciclopropano |  | Carboxen |
| 1-metil, ciclopentano |  | PDMS, Carboxen |
| 3-metil, ciclopenteno |  | Carboxen |

| | | |
|-----------------------------------|---|----------------|
| 1-metil, ciclopenteno |  | Carboxen |
| 4-metil, ciclopenteno |  | Carboxen |
| 2-metil, 1-penteno |  | PDMS, Carboxen |
| 2,4-dimetil, 1,4-pentadieno |  | PDMS |
| 2,3-dimetil, 1,3-pentadieno |  | Carboxen |
| 4-metil, 1,4-hexadieno |  | PDMS, Carboxen |
| 2,4-heptadieno |  | PDMS, Carboxen |
| Heptino |  | PDMS |
| 1-metil, 2-metileno, ciclopentano |  | PDMS |
| 2,3-dimetil, ciclopenteno |  | PDMS, Carboxen |
| 4,4-dimetil, ciclopenteno |  | PDMS, Carboxen |
| norbornano |  | Carboxen |
| 3,3-dimetil, hexeno |  | Carboxen |
| 2-metil, 1,4-hexadieno |  | PDMS, Carboxen |

| | | |
|---|---|----------------|
| 2,5-dimetil, 1,5-hexadieno |  | PDMS |
| 2,5-dimetil, 1,4-hexadieno |  | PDMS |
| 4-metil, 2-hepteno |  | Carboxen |
| 1,2-dimetil, benzeno |  | Carboxen |
| 1,4-dimetil, benzeno |  | Carboxen |
| 2,3-dimetil, 1,3-hexadieno |  | Carboxen |
| 2,6-dimetil, 2,4-heptadieno |  | PDMS |
| 2,4-dimetil, 2,4-heptadieno |  | PDMS, Carboxen |
| 2,3,5-trimetil, 1,3-hexadieno |  | PDMS |
| 2,2-dimetil, 3-heptino |  | PDMS |
| 1,1-dimetil 2-(2-metil,1-propenil) ciclopropano |  | PDMS |
| Metalil ciclopentano |  | PDMS |

| | | |
|--|---|-------------------|
| 2-etilideno, 1,1-dimetil, ciclopentano |  | PDMS, Carboxen |
| 1,2,4,4-tetrametil, ciclopenteno |  | Carboxen |
| 1,1,2-trimetil, ciclohexano |  | PDMS, Carboxen |
| 1,3,5-trimetil ciclohexano |  | PDMS, Carboxen |
| 3,3,5-trimetil, ciclohexeno |  | PDMS, Carboxen |
| 1-etil, 4-metil, benzeno |  | PDMS, Carboxen |
| 1-etil, 3-metil, benzeno |  | PDMS, Carboxen |
| 1-etil, 2-metil, benzeno |  | PDMS, Carboxen |
| 1,2,3-trimetil, benzeno |  | PDMS, Carboxen |

| | | |
|---|--|-------------------|
| 1,2,4-trimetil, benzeno |  | PDMS, Carboxen |
| 2,2,5,5-tetrametil, 3-hexeno |  | PDMS, Carboxen |
| 3,7-dimetil, 1,6-octadieno |  | PDMS, Carboxen |
| 4-etil, 2-octeno |  | PDMS |
| 2,6-dimetil, 3-octeno |  | PDMS, Carboxen |
| 2,6-dimetil, octeno |  | PDMS, Carboxen |
| 4-etil, 3-octeno |  | PDMS, Carboxen |
| 3-metil,3-noneno |  | PDMS |
| 2-deceno |  | PDMS |
| 3-deceno |  | PDMS, Carboxen |
| 5-deceno |  | PDMS |
| 5-decino |  | PDMS |
| 1,3-dimetil, 2-isopropileno, ciclopentano |  | PDMS, Carboxen |
| Ciclodecano |  | PDMS, Carboxen |
| 5-etil, noneno |  | PDMS, Carboxen |

| | | |
|---|--|-------------------|
| 4-metil, 2-deceno |  | PDMS, Carboxen |
| 2,9-undecadieno |  | PDMS |
| 5-undecino |  | PDMS |
| 1-etil, 2-butil, ciclopentano |  | PDMS, Carboxen |
| 1-etil, 2-propil, ciclohexano |  | PDMS, Carboxen |
| 2,3,3-trimetil, 4-noneno |  | PDMS, Carboxen |
| 1-butil, 2-propil, ciclopentano |  | PDMS, Carboxen |
| 1-metil-pentil, ciclohexano |  | PDMS |
| 1,3,4-trimetil, 1-isopropil - ciclohexano |  | PDMS, Carboxen |
| Ciclododecano |  | PDMS |

Os produtos da degradação térmica do poli(propileno) listados acima concordam com resultados descritos na literatura [21,24,52]. Bockhorn e col.[21] identificaram espectros de massa típicos de compostos alifáticos (alcanos, alcenos e dienos) com porcentagens de 84,8% (alcenos), 7,6% (dienos) e 7,6% (alcanos). Na Figura 17 está representado um espectro de massas típico de compostos alifáticos. No presente trabalho embora não foram definidas porcentagens, à presença de hidrocarbonetos saturados e insaturados foi confirmada por ambas as técnicas indicadas: FTIR e SPME-GC-MS. O grande número de produtos identificados pela técnica de SPME-GC-MS é condizente com os valores de energia de ativação descritos na literatura e com um mecanismo de degradação via cisão randômica da cadeia.

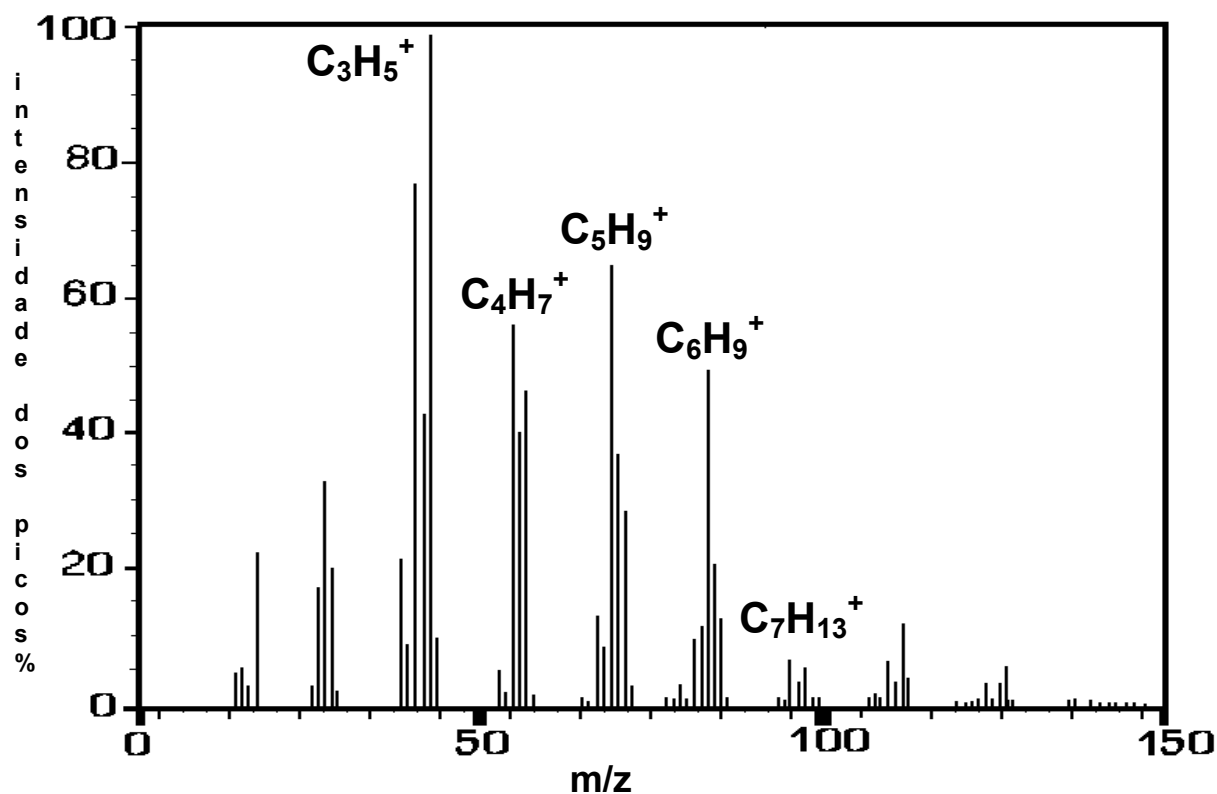


Figura 17 – Um dos espectros de massas dos produtos da degradação térmica do poli(propileno).

5. CONCLUSÕES

A fibra de poli(butilacrilato) desenvolvida no laboratório apresentou:

- Repetibilidade nas extrações;
- Reprodutibilidade entre as mesmas;
- Eficiência de extração similar a fibra de poli(acrilato) comercial.

A técnica de SPME-GC-MS provou ser:

- Adequada para o estudo da degradação de polímeros como o poli(propileno).
- Uma técnica rápida e confiável para o estudo da degradação térmica de polímeros.

6. PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Primeiramente será estudada mais detalhadamente a fibra de poli(butilacrilato) desenvolvida em nosso laboratório. Nesta etapa do trabalho será testada a eficiência da fibra através de extrações com outras misturas padrões, como fenóis, mistura de álcoois e outros compostos com o uso da técnica de SPME, aplicada a Cromatografia Gasosa. Também será realizada a caracterização da fibra através de análise térmica (TGA e DSC), análise de infravermelho (FTIR) e estudaremos a homogeneidade da fibra através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O próximo passo será a utilização de um agente reticulante, diacrilato de tetraetileno glicol, com o intuito de formar ligações cruzadas entre polímero e fibra de vidro modificada. Esta etapa do trabalho será realizada com a colaboração do Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos (pós-doutoranda, Gilmene Bianco e o professor Valdir Soldi) e visa a obtenção de um material mais adequado e estável para a utilização proposta. Após a caracterização deste novo material e verificada a homogeneidade da fibra através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), será testada a eficiência da fibra através de extrações com ésteres de ftalato com o uso da técnica de SPME, aplicada a Cromatografia Gasosa.

Será confeccionada uma nova fibra, na qual o monômero será também polimerizado fotoquimicamente sobre uma fibra ótica. Após a caracterização será verificada a eficiência da fibra através de extrações com ésteres de ftalato com o uso da técnica de SPME, aplicada a Cromatografia Gasosa.

Com as fibras testadas e caracterizadas será aplicada a técnica de SPME-GC-MS na degradação térmica de polímeros. Nesta etapa do trabalho haverá a contribuição do professor Valdir Soldi (co-orientador). Serão analisados os produtos de degradação de polímeros através da técnica de SPME-GC-MS, comparativamente a FTIR, e utilizando um programa de dados NIST para a confirmação dos produtos. Serão estudados também os parâmetros cinéticos de degradação, através da termogravimetria, onde os dados obtidos serão analisados

usando os métodos Ozawa [53,54] e Freeman-Carrol [55], como nos exemplos já citados [44-48]. Com base nos parâmetros cinéticos obtidos e os produtos da degradação térmica, será sugerido o mecanismo de degradação para cada polímero. Como exemplos de sistemas poliméricos a serem analisados estão os polissacarídeos (derivados de celulose e do amido), proteínas e copolímeros como o poli(vinil acetato-co-metil acrilato), por serem de grande interesse atualmente. Muitas aplicações práticas de polissacarídeos são baseadas na habilidade deles de mudar drasticamente as propriedades em solução aquosa, aumentando a viscosidade ou reticulando intermolecularmente (gel). Estudos compreensivos das propriedades físico-químicas dos polissacarídeos são necessários para a aplicação deles em indústrias alimentícias e farmacêuticas, na medicina e em vários produtos manufaturados [44]. Um crescente interesse em revestimentos e filmes comestíveis (proteínas) vem ocorrendo nas últimas décadas, devido ao seu grande potencial de reduzir o uso das embalagens poliméricas e atuar como uma barreira da umidade, gases e solutos. Estes filmes comestíveis podem ser submetidos a processos de aquecimento durante a preparação ou o seu consumo, portanto tornou-se necessário o estudo de suas propriedades térmicas e estabilidade, para poderem ser aplicados em alimentos e indústrias farmacêuticas [47]. O copolímero por sua vez, foi escolhido por ser sistema mais complexo, o qual permitirá uma avaliação mais precisa da técnica de SPME-CG-MS [45].

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 . KOESTER, C.J., YANG, P.W., CLEMENT, R.E., *Environmental Analysis - Reviews*, **Analytical Chemistry**, 71, 12, 257, (1999).
- 2 ALPENDURA, M. F., *Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis - A review*, **Journal of Chromatography A**, 889, 3, (2000).
- 3 SALLEH, S.H., SAITO, Y., JINNO, K.; *An approach to solventless sample preparation procedure for pesticides analysis using solid phase microextraction/supercritical fluid extraction technique*; **Analytica Chimica Acta**; 418, 69, (2000).
- 4 EISERT, R., PAWLISZYN, J., *Design of automated solid-phase microextraction for trace analysis of organic compounds in aqueous samples*, **Journal of Chromatography A**, 776, 293, (1997).
- 5 AUGUSTO, F., VALENTE, A.L.P., *Applications of solid-phase microextraction to chemical analysis of live biological samples*, **Trends in analytical chemistry**, 21, 428, (2002).
- 6 ALONSO, A., FERNANDES-TORROBA, M.A., TENA, M.T., PONS, B.; *Development and validation of a microextraction method for the analysis of volatile organic compounds in groundwater samples*; **Chromatographia**, 57, 369 (2003).
- 7 RAIKOS, N., CHRISTOPOULOU, K., THEODORIDIS, G., TSOUKALI, H.; PSAROULIS, D.; *Determination of amphetamines in human urine by headspace solid phase microextraction and gas chromatography*; **Journal of Chromatography B**; 789, 59 (2003).

8 MILLAN, S., SANPEDRO, M.C., UNCETA, N., GOICOLEA, M.A., RODRÍGUEZ, E., BARRIO, R.J.; *Coupling solid phase microextraction and high performance liquid chromatography for direct and sensitive determination of halogenated fungicides in wine*; **Journal of Chromatography A**, 995, 135 (2003).

9 ESTEVEZ, M., MORCUENDE, D., VENTANAS, S., CAVA, R.; *Analysis of volatile in meat from Iberian pigs and lean pigs after refrigeration and cooking by using SPME-GC-MS*; **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51, 3429 (2003).

10 GRINBERG, P., CAMPOS, R.C., MESTER, Z., STURGEON, R.E.; *Solid phase microextraction capillary gas chromatography combined with furnace atomization plasma emission spectrometry for speciation of mercury in fish tissues*; **Spectrochimica Acta B**; 58, 427 (2003).

11 YANG, L., MESTER, Z.; *Sturgeon RE, Determination of methylmercury in fish tissues by isotope dilution SPME-GC-ICP-MS*; **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**; 18, 431 (2003).

12 CERNY, C., DAVIDEK, T.; *Formation of aroma compounds from ribose and cysteine during the Maillard reaction*; **Journal of agricultural and food chemistry**; 51, 2714 (2003) .

13 FABRE, M., AUBRY, V., GUICHARD, E.; *Comparasion of different methods: Static and dynamic headspace and solid phase microextraction for the measurement of interations between milk proteins and flavor compounds with an application to emulsions*; **Journal of Agricultural and Food Chemistry**; 50, 1497 (2002).

14 ROBERTS, D.D., POLLIEN, P., MILO, C.; *Solid phase microextraction method for headspace analysis of volatile flavor compounds*; **Journal of Agriculatural and Food Chemistry**, 48, 2430 (2000).

-
- 15 SARTORATTO, A., AUGUSTO, F.; *Application of headspace solid phase microextraction and gas chromatography to the screening of volatile compounds from some Brazilian aromatic plants*; **Chromatographia**; 57, 351 (2003).
- 16 AUGUSTO, F., LEITE, E., LOPES, A., ZINI, C.A.; *Sampling and sample preparation for analysis of aromas and fragrances*; **Trends in Analytical Chemistry**; 22, 160 (2003).
- 17 HAKKARAINEN, M., GRONING, M., ALBERTSON, A.C.; *Solid phase microextraction (SPME) in polymer characterization – long-term properties and quality control of polymeric materials*; **Journal of applied polymer science**; 89, 867, (2003).
- 18 HAKKARAINEN, M.; *New PVC materials for medical applications – the release profile of PVC/polycaprolactone-polycarbonate aged in aqueous environments*; **Polymer degradation and stability**; 80, 451, (2003).
- 19 SALVADOR, M.D., AMIGÓ, V., VIDAL, M.J., RIBERS, A., CONTAT, L.; *Evaluation of chemical degradation of commercial polypropylene*; **Journal of Materials processing technology**; *In Press, Corrected Proof*, Available online 22 April, (2003).
- 20 CHAN, J.H., BALKE, S.T.; *The thermal degradation kinetics of polypropylene Part III. Thermogravimetric analyses*; **Polymer Degradation and Stability**; 57, 135-149, (1997).
- 21 BOCKHORN, H., HORNING, A., HORNING, U., SCHAWALLER, D.; *Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene*; **Journal of analytical and applied pyrolysis**; 48, 93-109, (1999).

-
- 22 DAY, M., COONEY, J.D., MACKINNON, M.; *Degradation of contaminated plastics: a kinetic study*; **Polymer Degradation and Stability**, 48, 341, (1995).
- 23 WESTERHOUT, R.W.J., WAANDERS, J., KUIPERS, J.A.M., SWAAIJ, W.P.M.; *kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethene, polypropylene, and polystyrene modeling, experimental determination, and comparison with literature models and data*; **Industrial and Engineering Chemistry**, 36, 1955, (1997).
- 24 LATTIMER, R.P.; *Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins*; **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 31, 203, (1995).
- 25 GAO, Z., KANEKO, J., AMASAKI, I., NAKAD, M.; *A kinetic study of thermal degradation of polypropylene*; **Polymer Degradation and Stability**; 80, 269, (2003).
- 26 ARTHUR, C.L., PAWLISZYN, J., *Solid phase Microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*, **Analytical Chemistry**, 62, 2145, (1990).
- 27 LORD, H., PAWLISZYN, J., *Evolution of solid-phase microextraction technology – A review*, **Journal of Chromatography A**, 885, 153, (2000).
- 28 EISERT, R., LEVSEN, K., *Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water*, **Journal of Chromatography A**, 733, 143, (1996).
- 29 MOTLAGH, S., PAWLISZYN, J., *On-line monitoring of flowing samples using solid phase microextraction-gas chromatography*, **Analytical Chimica Acta**, 284, 265, (1993).

30 PEÑALVER, A., POCURULL, E., BORRULL, F., MARCÉ, R.M., *Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples*, **Trends in analytical chemistry**, 18, 8, 557, (1999).

31 DJOZAN, D., ASSADI, Y., HOSSEINZADEH, S., *Anodized aluminum wire as a solid-phase microextraction fiber*, **Analytical chemistry**, 73, 4054, (2001).

32 HARVEY, S.D., NELSON, D.A., WRIGHT, B.W., GRATE, J.W., *Selective stationary phase for solid-phase microextraction analysis of Sarin (GB)*, **Journal of Chromatography A**, 954, 217, (2002).

33 CHONG, S.L., WANG, D., HAYES, J.D., WILHITE, B.W., MALIK, A.; *Sol-gel coating technology for the preparation of solid-phase microextraction fibers os enhanced thermal stability*; **Analytical Chemistry**; 69, 3889-3898, (1997).

34 LEE, X.P.; KUMAZAWA, T.; SATO, K.; SENO, H.; ISHII, A.; SUAUKI, O.; *Improved extraction of ethanol from human body fluids by headspace solid-phase microextraction with a Carboxen-polydimethylsiloxane-coated fiber*; **Chromatographia**, 47, 593-598, (1998).

35 OLIVEIRA, A.F., SILVEIRA, C.B., CAMPOS, S.D., CARASEK, E.R., CAMPOS, E.A.; *Recobrimento de fibras de vidro para serem utilizadas na micro-extração em fase sólida*; 25^a Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, TC021, (2002).

36 OLIVEIRA, A.F., SILVEIRA, C.B., CAMPOS, S.D., CARASEK, E.R., CAMPOS, E.A.; *Nova metodologia para determinação de álcoois por micro-extração em fase sólida (SPME) utilizando nova fibra de vidro recoberta com Nb₂O₅* ; 26^a Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, QA203, (2003).

-
- 37 WANG, Z., XIAO, C., WU, C., HAN, H.; *High-performance polyethylene glycol-coated solid-phase microextraction fibers using sol-gel technology*; **Journal of Chromatography A**; 893, 157-168, (2000).
- 38 SOUZA, E.S., CARASEK, E.; *A new procedure for solid-phase microextraction using a flow-through system with air segmentation*; **Analyst**; 127, 603, (2002).
- 39 GÓRECKI, T., PAWLISZYN, J.; *Effect of sample volume on quantitative analysis by solid-phase microextraction Part 1. Theoretical considerations*; **Analyst**; 122, 1079, (1997).
- 40 GÓRECKI, T., KHALED, A., PAWLISZYN, J.; *The effect of sample volume on quantitative analysis by solid-phase microextraction Part 2. Experimental verification*; **Analyst**; 123, 2819, (1998).
- 41 PAWLISZYN, J., *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York, (1997).
- 42 OUT, E.O., PAWLISZYN, J., *Solid Phase Micro-Extraction of metal ions*, **Mikrochimica acta**, 112, 41, (1993).
- 43 VERBRUGGEN, E.M.J., VAES, W.H.J., PARKERTON, T.F., HERMENS, J.L.M.; *Polyacrylate-coated SPME fibers as a tool to simulate body residues and target concentrations of complex organic mixtures for estimation of baseline toxicity*; **Environmental Science & Technology**; 34, 2, (2000).
- 44 SOUZA, A.C., PIRES, A.T.N., SOLDI, V.; *Thermal stability of ferrocene derivatives and ferrocene-containing polyamides*; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**; 70, 405, (2002).

45 VILLETTI, M.A., CRESPO, J.S., SOLDI, M.S., PIRES, A.T.N., BORSALI, R., SOLDI, V.; *Thermal degradation of natural polymers*; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**; 67, 295, (2002).

46 BIANCO, G., SOLDI, M.S., PINHEIRO, E.A., PIRES, A.T.N., GEHLEN, M.H., SOLDI, V.; *Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere*; **Polymer Degradation and Stability**; 80, 567, (2003).

47 BERWNG, E., SEVERGNINI, V.L.S., SOLDI, M.S., BIANCO, G., PINHEIRO, E.A., PIRES, A.T.N., SOLDI, V.; *Thermal degradation of ionene polymers in inert atmosphere*; **Polymer Degradation and Stability**; 79, 93, (2003).

48 BARRETO, P.L.M., PIRES, A.T.N., SOLDI, V.; *Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere*; **Polymer Degradation and Stability**; 79, 147, (2003).

49 VIEIRA, I., SEVERGNINI, V.L.S., MAZERA, D.J., SOLDI, M.S., PINHEIRO, E.A., PIRES, A.T.N., SOLDI, V.; *Effects of maleated ethylene propylene diene rubber (EPDM) on thermal stability of pure polyamides, and polyamide/EPDM and polyamide/poly(ethylene terephthalate) blends: kinetic parameters and reaction mechanism*; **Polymer Degradation and Stability**; 74, 151, (2001).

50 SILVEIRA, C.B.; *Desenvolvimento de fibras de vidro recobertas com óxido de nióbio para utilização em micro-extração em fase sólida - Exame de Qualificação submetido Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Curso de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de Santa Catarina*; (2003).

51 CRISTIANO, R.; *Otimização da eficiência do processo de micro-extração em fase sólida- SPME- a partir do uso de novos métodos de agitação*; **Dissertação de**

Mestrado submetida ao Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Curso de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de Santa Catarina; (2002).

52 CHAN, J.H., BALKE, S.T.; The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part I. Molecular weight distribution; **Polymer degradation and stability**; 57, 113-125, (1997).

53 OZAWA, T.; *Modified method for kinetic-analysis of thermoanalytical data*; **Journal of Thermal Analysis**; 9, 3, 369, (1976).

54 OZAWA, T.; *Critical investigation of methods for kinetic-analysis of thermoanalytical data*; **Journal of Thermal Analysis**; 7, 3, 601, (1975).

55 FREEMAN, E.S., CARROLL, B.; *The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate*; **Journal of Physical Chemistry**; 62, 394, (1958).